АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXVI

5
ВЫПУСК

МАЙ
1952

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА
PRINTED IN USSR

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, 19, Волхонка, 14

ОБ ЭЛЕКТРОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ МЕДИ В ОКСАЛАТНОМ БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ

П. Н. Коваленко и К. Н. Багдасаров

Высокие требования, предъявляемые промышленностью к электролитической меди, и поныне заставляют исследователей тщательно изучать явления, сопровождающие выделение ее на катоде. Среди этих явлений важное значение имеет поляризация [1]. Явление поляризации изучали А. Г. Самарцев [2], Н. А. Изгарышев [3], А. Т. Ваграмян [4], Эрдей Груц [5], Фольмер [6], Фёрстер [7] и др., как для выяснения механизма электровосстановления, так и с целью применения полученных сведений в практике гальванотехники и электрометаллургии. Значительных успехов в последнем достигли О. А. Есин с сотрудниками [8—12].

Введение комплексообразователей, увеличивая поляризацию, способствует образованию мелкокристаллического плотного осадка. Причину этого видят в сравнительно малой скорости диффузии комплексных ионов и в весьма значительном снижении концентрации простых ионов при комплексообразовании. Снижение концентрации простых ионов, в свою очередь, приводит к сдвигу области электроосаждения металла в сторону более отрицательных потенциалов, как это следует из уравнения Нернста. Так как различные металлы дают с одним и тем же комплексообразователем соединения различной стойкости, то их зоны выделения будут сдвигаться в различной степени. Этим обстоятельством в электроанализе пользуются для разделения металлов, зоны выделения которых из растворов их простых солей накладываются друг на друга.

В настоящей работе изучается явление электродной поляризации, сопровождающее электровосстановление меди из растворов ее щавелевых комплексов на платиновом и ртутном электродах с целью установления характера поляризации, а также состава и стойкости комплексных соединений.

Экспериментальная часть

При изучении процесса восстановления меди на твердом катоде измерения катодного потенциала проводились прямым компенсационным методом при помощи реохорда и стрелочного гальванометра как нуль-инструмента.

Применялись платиновый сетчатый электрод с поверхностью 40 см² и микрокатод, изготовленный из платиновой проволоки с поверхностью 0,032 см². Анодом в обоих случаях служила платиновая спираль (поверхность $S = 9{,}5$ см²). В качестве вспомогательного электрода служил насыщенный каломельный электрод. Солевой мостик, соединяющий каломельный электрод с электролитом, заполнялся 1% раствором агар-агара в насыщенном растворе хлорида калия. В рабочем положении мостик прижимался своим концом к одному и тому же месту катода. Исходная концентрация меди в растворе составляла $1 \cdot 10^{-2}$ моль / л; pH среды измерялся электролитически при помощи хингидронного электрода.

При электровосстановлении меди на капельном ртутном электроде работа производилась на автоматическом полярографе. Сила тока измерялась зеркальным гальванометром. Абсолютная чувствительность гальванометра $1{,}1 \cdot 10^{-9}$ А/мм. Расстояние от зеркальца гальванометра до щели фотобарабана 0,8 м; 1 мм на шкале при понижении чувствительности гальванометра на $^1/_{100}$ соответствовал силе тока 0,1375 μА. Постоянная капилляра $m^{2/3} t^{1/6} = 2{,}06$ мг$^{2/3}$ сек$^{-1/2}$. Измерения производились при температуре 25°С, а при работе с платиновыми электродами — также при 40°С. Температура поддерживалась термостатом с точностью $\pm 0{,}5°$.

Концентрация меди при полярографировании составляла $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Комплексообразователем служил щавелевокислый аммоний. Концентрация его в растворе составляла от 0,16 до 0,32 моль/л. Полярографические максимумы подавлялись одной каплей 1% раствора тропеолина 00, не влиявшего на силу диффузионного тока и на потенциал полуволны.

При изучении поляризации на платиновом электроде использовалось обычно применяемое уравнение:

$$E = E_p + \frac{0,0590}{n} \lg \frac{i_n - i}{i_n},$$

где E_p — нормальный электродный потенциал в вольтах; i_n — предельная сила тока; i — сила тока в данной точке поляризационной кривой силы тока — напряжение; E — потенциал в данной точке этой кривой в вольтах, n — число электронов, участвующих в процессе восстановления иона (в нашем случае $n = 2$ [8, 12]).

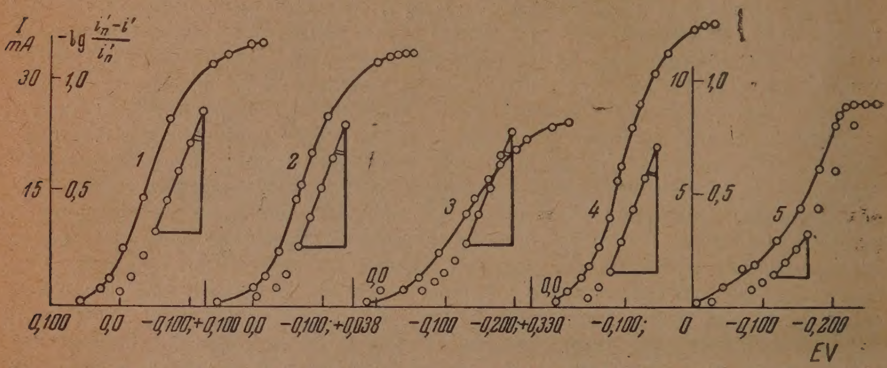


Рис. 1. Зависимость электродной поляризации от кислотности среды и концентрации оксалата аммония. Применялся катод Винклера. *1* — концентрация раствора оксалата аммония 0,32 моль/л, pH = 3, температура раствора 40°, угловой коэффициент j = = 0,128; *2* — концентрация раствора оксалата аммония 0,32 моль/л, pH = 3, температура раствора 40°, j = 0,123; *3* — концентрация оксалата аммония 0,32 моль/л, pH = 4, температура раствора 40°, j = 0,135; *4* — концентрация раствора оксалата аммония 0,48 моль/л, pH = 3, температура раствора 40°, j = 0,118; *5* — концентрация раствора оксалата аммония 0,32 моль/л, pH = 6, температура раствора 40°, j = 0,276. Концентрация сульфата меди одна и та же — $1 \cdot 10^{-2}$

Для построения поляризационных кривых «сила тока—потенциал катода» ($I/E_{кат}$) измерялись значения силы тока, отвечающие определенным заданным значениям катодного потенциала. Точки кривых определялись через каждые 0,05 V.

Для вычисления предлогарифмического коэффициента, исходя из прямой «силы тока — катодный потенциал», производился расчет величин — $\lg \frac{i_n - i}{i_n}$. Полученные данные наносились на график, где по оси абсцисс откладывались значения потенциалов, а по оси ординат — величины — $\lg \frac{i_n - i}{i_n}$. Линия, соединяющая большинство точек, представляла собой прямую, тангенс угла наклона которой к оси ординат — угловой коэффициент j — служит показателем обратимости процесса электровосстановления металла на электроде (рис. 1). В табл. 1 представлены результаты исследования зависимости поляризации от кислотности среды, концентрации комплексообразователя и температуры при восстановлении меди из щавелевокислого раствора на платиновых электродах.

Как видно из табл. 1, угловой коэффициент j везде в несколько раз превышает теоретическую величину $\frac{0{,}0590}{2} = 0{,}0295$, получаемую в тех случаях, когда процесс электровосстановления происходит обратимо и сопровождается только концентрационной поляризацией. Особенно велик угловой коэффициент при значении pH, равном 6. При восстановлении меди на микрокатоде величины углового коэффициента сравнительно мало отличаются от величин, полученных при работе с сетчатыми электродами (рис. 2). Так как при этом поверхность анода почти в 300 раз превышает поверхность микрокатода, то поляризация анода практически незначительна.

Очевидно, высокие величины поляризации либо связаны с явлениями, происходящими при электрокристаллизации восстановленной меди на поверхности катода, либо находятся в зависимости от замедленного распада комплексного иона меди [8, 9, 12, 13]. Потенциал выделения меди из раствора ее щавелевого комплекса при переходе от кислой среды к среде, близкой к нейтральной (pH от 3 до 6), сдвигается в сторону более отрицательных величин и примерно на 0,09—0,11 V. Предельная сила тока при этом значительно снижается. Оба эти факта указывают на увеличение стойкости щавелевого комплекса меди с уменьшением кислотности среды. Уменьшение концентрации комплексообразователя — щавелевокислого аммония — с 0,32 до 0,16 моль/л мало сказывается на поляризации, лишь незначительно повышая ее.

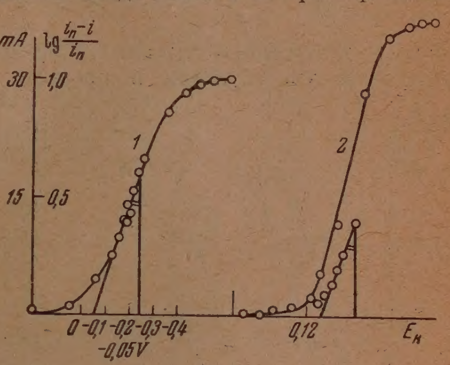


Рис. 2. Зависимость электродной поляризации платинового микрокатода при электровосстановлении меди от pH раствора. Концентрация оксалата аммония 0,32 моль/л. *1* — pH = 3, угловой коэффициент = 0,28; *2* — pH = 4, j = 0,35

Таблица 1

Зависимость поляризации от кислотности среды, концентрации комплексообразователя и температуры

Платиновый сетчатый катод					Платиновый микрокатод				
pH	Потенциал выделения $E_к$ в вольтах	Концентрация щав. кислого амм. в моль/л	t, °C	Угловой коэфф. j	pH	Потенциал выделения $E_к$ в вольтах	Концентр. щав. кислого амм. в моль/л	t, °C	Угловой коэфф. j
3,0	—0,06	0,32	25,0	0,30	3,0	—0,05	0,32	25,0	0,28
4,0	—0,11	0,32	25,0	0,33	4,0	—0,09	0,32	25,0	0,35
6,0	—0,17	0,32	25,0	0,54	6,0	—0,14	0,32	25,0	0,50
3,0	—0,04	0,16	25,0	0,33	3,0	—0,02	0,16	25,0	0,25
3,0	—0,017	0,32	40,0	0,123	3,0	—0,015	0,32	40,0	0,130
4,0	—0,042	0,32	40,0	0,135	4,0	—0,030	0,32	40,0	0,145
6,0	—0,095	0,32	40,0	0,276	6,0	—0,085	0,32	40,0	0,310
3,0	+0,002	0,16	40,0	0,128	3,0	±0,000	5,16	40,0	0,140

Восстановление меди при температуре 40° также сопровождается химической поляризацией, но значения угловых коэффициентов почти вдвое

меньше соответствующих величин, полученных при температуре 25°. Потенциал выделения меди при этом на 0,05 V и более сдвигается в сторону более положительных значений, так как устойчивость комплекса становится меньше.

При изучении обратимости процесса восстановления меди на капельном ртутном электроде использовано уравнения Гейровского и Ильковича [14]

$$E = E_{1/2} - \frac{0{,}0590}{n} \lg \frac{i}{i_d - i},$$

где $E_{1/2}$ — потенциал полуволны восстанавливающегося металла, n — число электронов, участвующих в процессе, i_d — сила диффузионного тока; i — величина силы тока в данной точке полярографической волны; E — потенциал в данной точке волны.

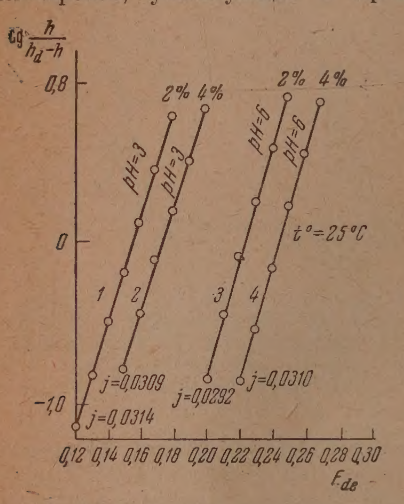


Рис. 3. Зависимость электродной поляризации при восстановлении Cu¨ на капельном ртутном электроде от концентрации оксалата аммония и pH раствора

Ввиду того что в полярографическом методе анализа высота диффузионной волны пропорциональна силе диффузионного тока, отношение $\frac{i}{i_d - i}$ для простоты вычислений заменялось равным ему отношением $\frac{h}{h_d - h}$.

По полученным данным строился график, выражающий зависимость — $\lg \frac{h}{h_d - h}$ от потенциала E_{de} (рис. 3).

Как видно из рис. 3, тангенс угла наклона экспериментальной прямой к оси ординат (угловой коэффициент j) в пределах ошибки измерений близок к теоретической величине 0,0295, т. е. процесс восстановления меди на ртутном катоде совершается обратимо, сопровождаясь лишь концентрационной поляризацией, между тем как щавелевокислый комплекс меди был столь же устойчивым, как и при восстановлении меди на платиновом электроде. Ввиду этого мы считаем, что бóльшая величина химической поляризации при восстановлении меди на платиновых электродах связана не с замедленным распадом комплексного иона, а с процессом электрокристаллизации меди на катоде.

При определении числа частиц оксалата, координационно связанных в комплекс с ионом меди, мы произвели измерение потенциалов полуволн меди при восстановлении ее из растворов щавелевых комплексов при различной кислотности среды и разной концентрации раствора щавелевокислого аммония.

Число молекул комплексообразователя, входящих в комплексный ион меди, рассчитывалось по формуле:

$$p = \frac{\Delta E_{1/2}\, n}{0{,}0590\, \Delta \lg c_x},$$

где $\Delta E_{1/2}$ — разность потенциалов полуволн, определяемая при двух различных концентрациях раствора комплексообразователя; n — число электронов, участвующих в процессе восстановления металла (в нашем случае $n = 2$); $\Delta \lg c_x = \lg \frac{c_2}{c_1}$ — разность логарифмов концентрации.

В нашем случае

$$\Delta \lg c_x = \lg \frac{0{,}32}{0{,}16} = 0{,}3010.$$

Результаты сведены в табл. 2.

Таблица 2

pH	$E_к$ в вольтах		$E_{1/2}$ в вольтах		Предельный диффузный ток в μA		Число молекул комплексообразования p	Константа стойкости комплекса	
	0,16 моль/л оксалата аммония	0,32 моль/л оксалата аммония	0,16 моль/л оксалата аммония	0,32 моль/л оксалата аммония	0,16 моль/л оксалата аммония	0,32 моль/л оксалата аммония		0,16 моль/л оксалата аммония	0,32 моль/л оксалата аммония
2,0	—0,105	—0,125	—0,148	—0,165	6,2	5,5	1,92	$2{,}1 \cdot 10^{-7}$	$2{,}27 \cdot 10^{-7}$
3,0	—0,115	—0,130	—0,160	—0,178	5,9	5,35	1,92	$8{,}2 \cdot 10^{-8}$	$8{,}23 \cdot 10^{-8}$
4,0	—0,155	—0,195	—0,212	—0,233	5,5	5,2	2,6	—	—
5,0	—0,185	—0,200	—0,217	—0,245	5,35	5,1	3,04	$1{,}51 \cdot 10^{-10}$	$1{,}37 \cdot 10^{-10}$
6,0	—0,195	—0,240	—0,220	—0,247	5,2	5,0	3,04	$1{,}17 \cdot 10^{-10}$	$1{,}17 \cdot 10^{-10}$

Из данных табл. 2 видно, что в зависимости от кислотности среды в растворе существует два различных комплексных соединения меди с оксалат-ионами. В кислой среде (pH=2—3) число частиц равно 2 ($p=2$); следовательно, в состав комплекса входят две координационно связанные частицы оксалата. При этом образуется соединение типа $(NH_4)_2\,[Cu\,(C_2O_4)_2]$.

В средах, близких к нейтральной (pH=6), число координационно связанных групп уже равно трем, т. е. координационное число 6 и образуется комплекс состава $(NH_4)_4\ [Cu\,(C_2O_4)_3]$.

На возможность образования оксалатного комплекса меди с координационным числом 6 указывает Листер Релей, изучавший структуру и стойкость различных комплексных соединений меди с дикарбоновыми кислотами [16]. В более кислой среде (pH=1) комплексное соединение разрушается: число групп оксалата, связанных с ионом меди, равно 1.

Воспользовавшись приведенной Кольтгофом [15] величиной потенциала полуволны простой соли меди, равной 0,002 V, мы вычислили константу стойкости комплексных соединений меди в различных условиях по формуле:

$$|E_{1/2}|_c - |E_{1/2}|_{пр} = \frac{0{,}059}{n} \lg k_c - p\,\frac{0{,}059}{n} \lg c_x,$$

где k_c — константа стойкости комплексного соединения, c_x — концентрация комплексообразователя в моль/л, $|E_{1/2}|_c$ — потенциал полуволны меди при восстановлении ее из раствора комплексной соли; $|E_{1/2}|_{пр}$ — потенциал полуволны металла при восстановлении его из раствора простых солей; p — число молекул комплексообразователя, координационно связанных с ионом металла; n — число электронов, участвующих в процессе восстановления иона металла.

Результаты определений приведены в табл. 2.

Как следует из данных таблицы, с переходом от кислых сред к средам, близким к нейтральной, константа стойкости возрастает более чем в 1800 раз.

Допустив, что при 0,15 M растворе оксалата аммония концентрация оксалат-ионов при значении pH=3 соответствует 0,16 г-ион/л, вычисляем

константу стойкости оксалатного комплекса меди из отношения:

$$k_c = \frac{[Cu^{··}]\,[C_2O_4'']^2}{[Cu(C_2O_4)_2'']}.$$

Она равна $6{,}79 \cdot 10^{-8}$. Концентрация меди, вычисленная по уравнению Нернста, исходя из потенциала выделения меди из щавелевого комплекса ($E_к = -0{,}115$ V) и потенциала выделения меди из раствора сульфата меди ($E_к = +0{,}06$ V), равняется $2{,}65 \cdot 10^{-9}$ г/ион/л.

Увеличим концентрацию оксалата аммония $[C_2O_4'']$ до 0,32 моль/л, тогда потенциал выделения меди из комплекса будет равным $E_к = -0{,}130$ V. Концентрация ионов меди по уравнению Нернста будет равна при этом $8{,}23 \cdot 10^{-10}$ г/ион/л. Тогда

$$k_c = \frac{8{,}23 \cdot 10^{-10} \cdot 0{,}32^2}{10^{-8}} \approx 8{,}3 \cdot 10^{-8}.$$

Полученная величина почти полностью совпадает со значением константы, найденной полярографическим методом.

Выводы

1. В работе приведены данные, характеризующие явление электродной поляризации, сопровождающее выделение меди из кислых растворов ее щавелевых комплексов на платиновом и ртутном капельном электроде.

2. Установлено, что процесс восстановления на ртутном электроде полностью обратим, тогда как восстановление меди на платиновом электроде сопровождается значительной химической поляризацией, связанной с торможением процесса электроосаждения меди.

3. При помощи полярографического метода показано, что в растворе щавелевой соли в кислой среде могут существовать комплексные соединения меди с двумя и с тремя частицами оксалата. При pH, равном от 2 до 3, образуется соединение типа (I) $[Cu(C_2O_4)_2]''$, а при pH, равном 5—6,—комплексные соединения типа (II) $[Cu(C_2O_4)_3]''''$.

4. Определены константы стойкости оксалатных комплексных соединений меди $k_I \approx 8 \cdot 10^{-8}$ и $k_{II} \approx 1{,}17 \cdot 10^{-10}$.

Величины констант, полученных полярографическим методом, близки к значениям констант, полученных из отношения

$$k = \frac{|Cu^{··}|\,|C_2O_4''|^2}{|Cu(C_2O_4)_2''|}.$$

Государственный университет
им. В. М. Молотова
Ростов н/Д

Поступила
3 VII 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Leblanc, Z. f. Elektroch., 9, 936, 1903.
2. А. Г. Самарцев, ДАН, 2,7, 478, 1935.
3. Н. А. Изгарышев, Журн. общ. химии, 18, 337, 1948.
4. А. Т. Ваграмян, ДАН, 3, 127, 1937; 5, 243, 1939.
5. Erdey-Grutz, Zs. f. phys. Chem., 172, (A), 157, 1935.
6. M. Volmer, Zs. f. phys. Chem., 172, (A), 429, 1935.
7. F. Förster, Zs. Elektroch., 2, 197, 1930.
8. О. А. Есин, Журн. общ. химии, 6, 1602, 1936; Журн. физ. химии, 10, 54, 1937.
9. О. А. Есин и Алфимова, Журн. общ. химии, 8, 137, 1936.
10. О. А. Есин и Беклемишева, Журн. общ. химии, 7, 14, 2031, 1937.
11. О. А. Есин, Журн. физ. химии, 17, 159, 1943.
12. И. А. Левин, Журн. физ. химии. 10, 132, 1937; 17, 247, 1943.
13. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 15, 769, 1941.
14. И. М. Кольтгоф и Д. Д. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, 1948, рст. 150; Я. Гейровский и Д. Ильковнч, Collection Czech. chem. Commun., 7, 198, 1935.
15. И. М. Кольтгоф и Д. Д. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, стр. 170, 1948.
16. N. Lister Reley, Journ. Chem. Soc., 170, 1307, 1929.

ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ВНЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНИМОСТИ ТЕОРИИ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ПЛАЧЕКА

А. Х. Халилов

Плачек, излагая основу теории поляризуемости [1], рассматривает интенсивность излучения рассеяния молекулой с подвижными ядрами данной конфигурации такой же, как у молекулы с неподвижными ядрами той же конфигурации. Такое предположение правильно при условии, если падающая световая волна возмущает электронную часть собственной функции молекулы, оставляя ядерную собственную функцию без возмущения.

Необходимыми для правильности последнего предположения являются условия I: $\nu_e - \nu \gg \nu_v$ (рис. 1, область a), $\nu \gg \nu_v$, т. е. падающая частота весьма далека от частот электронного и колебательного переходов молекулы (ν_e — электронной и ν_v — ядерной).

По Плачеку, на основе указанного предположения интенсивность линий комбинационного рассеяния квантово-механически определяется образованием матричного элемента электронной поляризуемости молекулы при помощи невозмущенных ядерных собственных функций. При этом разложение поляризуемости по степеням нормальных координат, которое допускается вообще при малых амплитудах колебаний ядер [2], приводит к выводу:

$$(a_{\sigma\sigma})_{00}^{vv'} = \left\{\frac{\partial\,(a_{\sigma\sigma})_{00}}{\partial q}\right\}_0 q^{vv'} \qquad (1)$$

$\Big[(a_{\sigma\sigma})_{00}^{vv'}$ — тензор, с которым связана интенсивность линий, соответствующих колебательному переходу молекулы $(0, v) \rightleftarrows (0, v')$; $(a_{\sigma\sigma})_{00}$ — электронная поляризуемость; $q^{vv'} = \int u_v u_{v'} dq$ — матричный элемент нормальной координаты$\Big]$, т. е. к выводу о том, что интенсивность линий комбинационного рассеяния определяется изменением электронной поляризуемости молекул в зависимости от изменения нормальных координат. Как вся теория поляризуемости, так и основное соотношение этой теории (1) справедливы в области, определяемой вышеуказанными условиями I.

Однако для молекул с сопряженными кратными связями имеет место такое сближение электронных уровней энергии, что условия эксперимента таких молекул не соответствуют условию $\nu_e - \nu \gg \nu_v$ теории поляризуемости Плачека. Частота возбуждающего света для таких молекул находится вблизи верхней границы области, определяемой условиями II: $\nu_e - \nu \gg \nu_{вр}$, $\nu \gg \nu_v$ ($\nu_{вр}$ — обозначает частоту вращательного квантового перехода молекулы).

На рис. 1 с левой стороны изображены основной и возбужденный электронные уровни с их колебательными подуровнями, с правой стороны — типичный вид отдельной электронной полосы поглощения вещества. При этом положение максимума полосы поглощения по вертикальной шкале соответствует тому случаю, когда изменение равновесного расстояния ядер при переходе от основного на первый возбужденный электронный уровень равно нулю.

Вблизи верхней границы области $\nu_e - \nu \gg \nu_{вр}$ (рис. 1, область c) частота падающей световой волны настолько близка к собственной электронной частоте молекулы, что согласно классической теории в результате обмена между энергией световой волны и электронными осцилляторами амплитуды вынужденных колебаний электронов могли очень сильно расти, если бы не было затухания осцилляторов вследствие излучения вторичных волн. Совокупность этих вторичных волн обуславливает конечность амплитуды вынужденных колебаний (электронов) и представляет рассеянный свет, интенсивность которого по мере приближения к собственным электронным частотам молекулы значительно возрастает [3].

Для указанных возбуждающих частот нельзя решить задачу об интенсивности линий комбинационного рассеяния на основе модели молекулы с неподвижными ядрами, как это делается в теории поляризуемости, а необходимо пользоваться моделью колеблющейся молекулы, рассматривая поведение ядер и электронов в поле световой волны одновременно (однако вращением молекулы в этой области можно пренебречь). Действительно в области теории поляризуемости, характеризуемой условиями $\nu_e - \nu \gg \nu_v, \nu \gg \nu_v$, можно было пользоваться моделью молекулы с неподвижными ядрами и рассматривать поведение электронов и ядер молекулы в поле световой волны раздельно, так как только на основе модели с неподвижными ядрами можно исходить не из общего уравнения Шредингера для возмущенного состояния движения электронов и ядер

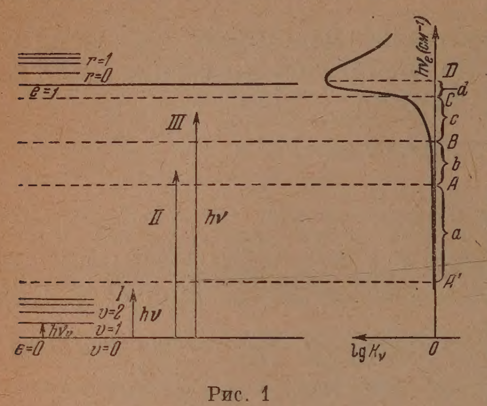


Рис. 1

$$\left[H'\left(\xi, q \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial}{\partial q}\right)\right] \Psi_{e,v}(\xi, q, t) = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{e,v}(\xi, q, t) \qquad \text{(S)}$$

(ξ — совокупность электронных координат, q — совокупность ядерных координат, $\frac{\partial}{\partial \xi}$ — оператор кинетической энергии электронов), а из уравнения для электронного движения:

$$H\left(\xi, \frac{\partial}{\partial \xi}\right) \Psi_e(\xi, q, t) = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi_e(\xi, q, t), \qquad (2)$$

где ядерные координаты q рассматриваются как параметры.

Как видно из выражения для поляризуемости:

$$(a_{\rho\sigma})_{00} = \frac{1}{h} \sum_e{}' \frac{2\nu_e}{\nu_e^2 - \nu^2} \left[\int \psi_e^* M_\sigma \psi_0 \, d\tau\right]^2,$$

электронная поляризуемость молекулы квантово-механически определяется собственными функциями $\psi_e(\xi, q)$ и собственными значениями $E_e(q)$ уравнения (2), но так как, собственные функции и собственные значения уравнения (2) содержат ядерные координаты в качестве параметров, то этим же объясняется зависимость поляризуемости от ядерных координат. Поэтому для модели молекулы с неподвижными ядрами электронная поляризуемость должна зависеть от ядерных координат как от параметров. Затем, пользуясь последней зависимостью, при помощи разложения поляризуемости по степени нормальных ядерных координат, находят изменение электронной поляризуемости в зависимости от изменения ядерных координат (1). Однако в области c (рис. 1), т. е. поблизости от ультрафиолетовой полосы поглощения молекулы, нельзя пользоваться указанной моделью и поэтому нельзя пользоваться зависимостью поляризуемости от ядерных координат, как от параметров.

Следовательно, вблизи верхней границы области $\nu_e - \nu \gg \nu_{вр}$ разложение поляризуемости по степеням нормальных координат теряет смысл.

Одновременно теряют смысл все правила отбора и основное соотношение (1), полученное исходя из этого разложения.

Необходимо отметить, что возможность получения основного соотношения теории поляризуемости (1), исходя из выражения тензора рассеяния (4), справедливого и вне области применимости теории поляризуемости, нисколько не расширяет границ применимости теории поляризуемости и ее основного соотношения (1), ибо, во-первых, вывод соотношения (1), исходя из выражения тензора [4], возможен только в том случае, если рассматривать область $\nu_e - \nu \gg \nu_v$, $\nu \gg \nu_v$, т. е. область теории поляризуемости; во-вторых, вне области теории поляризуемости резкая зависимость тензора рассеяния (4) от возбуждающей частоты и существенное влияние колебательной структуры возбужденных электронных уровней не могут быть учтены теорией поляризуемости и ее основным соотношением (1).

Однако при решении задачи комбинационного рассеяния света на основе модели колеблющейся молекулы воздействие поля световой волны рассматривается как возмущение электронной и ядерной части собственной функции уравнения (S), что приводит к следующему выражению для компонент тензора $(a_{\rho\sigma})^{vv'}$, соответствующих колебательному переходу $(0, v) \rightleftarrows (0, v')$:

$$(a_{\rho\sigma})_{00}^{vv'} = \frac{1}{h} \sum_e{}' \sum_r \left\{ \frac{(M_\sigma)_{0e}^{vr} (M_\rho)_{e0}^{rv'}}{\nu_{0e}^{vr} - \nu} + \frac{(M_\sigma)_{0e}^{vr*} (M_\rho)_{e0}^{rv'*}}{\nu_{e0}^{rv'} + \nu} \right\}, \tag{4}$$

где $(M_\sigma)_{0e}^{vr}$, $(M_\rho)_{e0}^{rv'}$ — матричные элементы дипольного момента для виртуальных электронно-колебательных переходов $(0, v) \to (e, r)$ $(e, r) \to (0, v')$; ν_{0e}^{vr}, $\nu_{e0}^{rv'}$ — частоты соответствующих переходов; ν — частота падающей световой волны, e, r — квантовые числа электронных и колебательных уровней, v, v' — колебательные квантовые числа начального и конечного состояния молекулы, между которыми происходит реальный переход, соответствующий линии комбинационного рассеяния; штрих у $\sum_e$ означает отсутствие членов с $e = 0$.

Представив при выводе (4) полную собственную функцию невозмущенной молекулы $\Psi_{0v}^0(\xi, q)$ в виде $\psi_0^0(\xi, q)\ u_v^0(q)$, т. е. в виде произведения электронной и ядерной собственных функций, мы частично пренебрегаем взаимодействием электронного и ядерного движения в молекуле, на котором основан эффект комбинационного рассеяния света. Однако, учитывая, что основная часть этого взаимодействия отражается зависимостью матричных элементов $(M_\sigma)_{0e}^{vr}$ и $(M_\rho)_{e0}^{rv'}$ от ядерных координат (вследствие зависимости $\psi(\xi, q)$ от q), вышеуказанное пренебрежение можно считать допустимым.

Действительно, если в выражении тензора, приведенного к главным осям [4]

$$(a_{\sigma\sigma})_{00}^{vv'} = \frac{1}{h} \sum_e{}' \sum_r F(\nu_e) (M_\sigma)_{0e}^{vr} (M_\sigma)_{e0}^{rv'}, \tag{5}$$

полностью пренебречь взаимодействием электронного и ядерного движения в молекуле, то матричные элементы $(M_\sigma)_{0e}^{vr}$ и $(M_\sigma)_{e0}^{rv'}$ могут быть представлены так:

$$(M_\sigma)_{0e}^{vr} = \int \psi_0^*(\xi, q_0) M_\sigma \psi_e(\xi, q_0)\, d\tau_{эл} \int u_0^v u_e^r\, dq;$$

$$(M_\sigma)_{e0}^{rv'} = \int \psi_e^*(\xi, q_0) M_\sigma \psi_0(\xi, q_0)\, d\tau_{эл} \int u_e^r u_0^{v'}\, dq.$$

Но в области частот $\nu_e - \nu \gg \nu_v$ разницей в частотном факторе $F(\nu_e)$ в формуле (5) для отдельных колебательных подуровней можно пренебречь. Тогда из (5) получим

$$(a_{\sigma\sigma})_{00}^{vv'} = \frac{1}{h} \sum_e{}' \sum_r F(\nu_e) (M_\sigma)_{0e}^{vr} (M_\sigma)_{e0}^{rv'} = \frac{1}{h} \sum_e{}' F(\nu_e) \sum_r (M_\sigma)_{0e}^{vr} (M_\sigma)_{e0}^{rv'}. \quad (6)$$

Если пренебречь взаимодействием электронного и ядерного движения в молекуле, то по правилу произведения матриц последняя сумма в (6) может быть представлена так:

$$\sum_r (M_\sigma)_{0e}^{vr} (M_\sigma)_{e0}^{rv'} = \left[\int \psi_0^* (\xi, q_0) M_\sigma \psi_e (\xi, q_0) d\tau_{\text{эл}}\right]^2 \int u_0^v u_0^{v'} dq = 0,$$

т. е. равна нулю вследствие ортогональности ядерных собственных функций. Поэтому из (6) получим $(a_{\sigma\sigma})_{00}^{vv'} = 0$. Следовательно, и интенсивность линий комбинационного рассеяния, которая связана с квадратом компонент тензора $(a_{\rho\sigma})_{00}^{vv'}$, при таких условиях должна бы быть равна нулю.

Вне области $\nu_e - \nu \gg \nu_{\text{вр}}$ (рис. 1, область d) выражение тензора рассеяния в виде (4) также становится неприменимым. Для указанной области при решении задачи о рассеянии света необходим учет конечной продолжительности жизни стационарных состояний молекулы [6], что приводит к выражению (7) для тензора рассеяния

$$(b_{\rho\sigma})_{00}^{mn} = \frac{1}{h} \sum_e \sum_r \left\{ \frac{(M_\sigma)_{0e}^{mr} (M_\rho)_{e0}^{rn}}{\nu_{0e}^{mr} - \nu - i\gamma_r} + \frac{(M_\rho)_{0e}^{mr*} (M_\sigma)_{e0}^{rn*}}{\nu_{e0}^{rn} + \nu + i\gamma_r} \right\}. \quad (7)$$

(Продолжительность жизни стационарного состояния τ_r связана с постоянной затухания γ_r по формуле $\tau_r = \frac{1}{4\pi\gamma_r}$.)

Так как в области $\nu_e - \nu \gg \nu_{\text{вр}}$ можно считать $\nu_e - \nu \gg \gamma$, то выражение (4) тензора рассеяния, справедливое для области $\nu_e - \nu \gg \nu_{\text{вр}}$, может быть получено исходя из наиболее общего выражения тензора рассеяния (7).

Интенсивность линий комбинационного рассеяния, как будет показано ниже, в области $\nu_e - \nu \gg \nu_{\text{вр}}$ теоретически связана с квадратом компонент тензора $(a_{\rho\sigma})_{00}^{vv'}$, которые содержат элементы ν_{0e}^{vr}, $\nu_{e0}^{rv'}$, $(M_\sigma)_{0e}^{vr}$, $(M_\rho)_{e0}^{rv'}$, характеризующие совокупность виртуальных электронно-колебательных переходов на все колебательные подуровни всех возбужденных электронных уровней молекулы.

Мы подчеркиваем виртуальных потому, что в действительности в рассеивающей молекуле таких переходов не происходит. В молекуле при комбинационном рассеянии света реально происходит единственный квантовый скачок между колебательными подуровнями основного электронного состояния (рис. 2).

Но строгое рассмотрение поведения микрочастиц, образующих молекулы, с формальным аппаратом квантовой механики приводит к выводу о том, что в периодическом поле световой волны собственные функции квантовых состояний молекулы, между которыми происходит реальный квантовый переход, соответствующий линии комбинационного рассеяния, определяются совокупностью собственных функций для всех возбужденных электронных уровней и их колебательных подуровней.

Таким образом квантово-механически воздействие поля световой волны на колеблющуюся молекулу учитывается как причина, возмущающая одновременно электронные и ядерные собственные функции молекулы, а количественное рассмотрение на основе теории возмущений приводит к выводу о том, что вынужденным колебанием электронов в классической теории соответствуют виртуальные квантовые переходы молекулы (не

вращающейся) на всевозможные колебательные подуровни возбужденных электронных уровней с обратным переходом в основное электронное состояние (рис. 2); итак, учитывая возмущение ядерной собственной функции одновременно с возмущением электронной собственной функции, мы учитываем колебательную структуру возбужденных электронных уровней.

Роль колебательной структуры возбужденных электронных уровней в интенсивности линий комбинационного рассеяния заключается в том, что вблизи верхней границы области $\nu_e - \nu \gg \nu_{вр}$ разность $\nu_e - \nu$ в знаменателе первого члена выражения (4) тензора рассеяния становится очень близкой к колебательной частоте молекулы. Поэтому даже небольшие изменения в разности $\nu_e - \nu$ на величину колебательной частоты $\nu_{кол}$ должны отражаться на всей сумме в выражении (4) тензора рассеяния; следовательно, и в интенсивности линий комбинационного рассеяния.

Рис. 2

Вообще говоря, выражение «роль колебательной структуры возбужденных электронных уровней» возникает из формального аппарата теории возмущений и имеет смысл только при попытках количественно связать свойства рассеянного света с тензором (4).

В области c интенсивность антистоксовых линий приблизится к интенсивности стоксовых линий, что должно привести к значительным отклонениям от закона (8)

$$\frac{I_{ast}}{I_{st}} = \frac{(\nu + \nu_{vv'})^4}{(\nu - \nu_{vv'})^4} e^{-\frac{h\nu_{vv'}}{kT}}, \tag{8}$$

для отношения $\frac{I_{ast}}{I_{st}}$, полученного в согласии с предположениями теории поляризуемости.

Действительно, соотношение (8) для отношения $\frac{I_{ast}}{I_{st}}$ получено в согласии с предположениями теории поляризуемости:

1. Частота падающего света такова, что зависимость тензора рассеяния или тензора поляризуемости от частоты возбуждающего света незначительна.

2. При излучении рассеяния имеет место тепловое равновесие.

Поэтому в области применимости теории поляризуемости зависимость интенсивности стоксовых и антистоксовых линий от частоты возбуждающего света определяется, как это следует из формул:

$$I_{ast} = \frac{2^8\pi^5}{9c^4} I_0 (\nu + \nu_{vv'})^4 B Q_{0i}^2 f_{ast}, \tag{9}$$

$$I_{st} = \frac{2^8\pi^5}{9c^4} (\nu - \nu_{vv'})^4 I_0 B Q_{0i}^2 f_{st}, \tag{10}$$

в основном множителем $(\nu + \nu_{vv'})^4$ для антистоксовых и $(\nu - \nu_{vv'})^4$ для стоксовых линий (I_0 и ν — интенсивность и частота возбуждающего света, $\nu_{vv'}$ — колебательная частота, соответствующая линии комбинационного рассеяния, B — определенная комбинация компонент тензора производной

поляризуемости по нормальной ядерной координате, f_T — температурный фактор, Q_{0i} — нулевая амплитуда).

Тогда в условиях теплового равновесия, пользуясь больцмановским законом распределения молекул по колебательным подуровням основного электронного состояния из (9) и (10) получим соотношение (8). Из закона (8) следует, что при данной температуре и для данной колебательной линии интенсивность антистоксовой линии должна быть значительно меньше, чем интенсивность стоксовой линии.

Однако легко показать, что вблизи верхней границы области $\nu_e - \nu \gg \nu_{\text{вр}}$ этот закон не выполняется. Действительно, как видно из рис. 2, стоксовой линии соответствует колебательный переход $(0,0) \to (0,1)$ и компоненты тензора рассеяния

$$(a_{\rho\sigma})_{00}^{01} = \frac{1}{h} \sum_e \sum_r \left\{ \frac{(M_\sigma)_{0e}^{0r} (M_\rho)_{e0}^{r1}}{\nu_{ce}^{0r} - \nu} + \frac{(M_\rho)_{0e}^{0r*} (M_\sigma)_{e0}^{r1*}}{\nu_{e0}^{r1} + \nu} \right\}, \tag{11}$$

а антистоксовой линии соответствует колебательный переход $(0,1) \to (0,0)$ и компоненты тензора рассеяния:

$$(a_{\rho\sigma})_{00}^{10} = \frac{1}{h} \sum_e \sum_r \left\{ \frac{(M_\sigma)_{0e}^{1r} (M_\rho)_{e0}^{r0}}{\nu_{0e}^{1r} - \nu} + \frac{(M_\rho)_{0e}^{1r*} (M_\sigma)_{e0}^{r0*}}{\nu_{e0}^{r0} + \nu} \right\}. \tag{12}$$

Вблизи верхней границы $\nu_e - \nu \gg \nu_{\text{вр}}$ частота ν настолько близка к ν_c, что резонансные знаменатели первых членов тензоров (11) и (12) очень малы, а зависимость интенсивности линий комбинационного рассеяния от частоты возбуждающего света определяется кроме множителя $(\nu \pm \nu_{vv'})^4$ также зависимостью тензора рассеяния (4) от ν. Имея в виду, что r обозначает колебательный подуровень возбужденного электронного уровня, мы видим, что в области c (рис. 1) резонансный знаменатель тензора (12) для антистоксовой линии значительно меньше резонансного знаменателя тензора (11) для стоксовой линии. Поэтому интенсивность антистоксовой линии, которая связана квадратом тензора (12), в области c будет близка или равна интенсивности стоксовой линии, т. е. в области c можно ожидать значительного отклонения от закона (8).

Следовательно, опыты, поставленные для измерения отношения $\frac{I_{ast}}{I_{st}}$ в области c (рис. 1), могут служить критерием, как на это указал еще сам Плачек [1], для установления границ несостоятельности теории поляризуемости. Таким образом, вблизи верхней границы области $\nu_e - \nu \gg \nu_{\text{вр}}$ (рис. 1, область c), где сказывается роль колебательной структуры возбужденных электронных уровней, теория поляризуемости и ее соотношение (1) полностью не состоятельны.

Однако теория поляризуемости и ее соотношение (1) теряют строгость, еще не доходя до верхней границы области $\nu_e - \nu \gg \nu_{\text{вр}}$, когда возбуждающая частота (находится в области b рис. 1) настолько велика, что возникает заметная зависимость тензора поляризуемости или тензора рассеяния от частоты возбуждающего света.

Действительно, как было указано выше, теория поляризуемости и соотношение (1) имеют строгое применение в области малых частот возбуждающего света, где тензор поляризуемости мало зависит от частоты возбуждающего света, и, следовательно, не наблюдается существенных отклонений от закона:

$$I = \text{const}\,(\nu - \nu_{vv'})^4. \tag{13}$$

Но в области b (рис. 1) вследствие сильной зависимости тензора поляризуемости от ν можно наблюдать существенные отклонения от закона (13).

в то время как отклонение от закона (8) для $\frac{I_{ast}}{I_{st}}$ в этой области еще не существенны, так как частота не настолько велика, чтобы резонансные знаменатели $\nu_{ce}^{0r}-\nu$ и $\nu_{0e}^{1r}-\nu$ для стоксовой и антистоксовой линии могли бы значительно отличаться.

Далее, основное соотношение теории поляризуемости (1), в области b (рис. 1), в виде, предложенном Плачеком, не учитывает всех факторов, определяющих интенсивность линий комбинационного рассеяния, в том числе и существенную зависимость поляризуемости от частоты возбуждающего света, имеющую место уже в указанной области.

Плачек в области a (рис. 1) связывает все изменения в интенсивности полос комбинационного рассеяния в ряду соединений с различиями в величинах $\frac{\partial a}{\partial q}$ для соответствующих химических связей. При этом о причинах различий в величинах $\frac{\partial a}{\partial q}$ у разных соединений (в том числе и различие в расположении электронных уровней, близость которых обуславливает резкую частотную зависимость поляризуемости) соотношения (1) никаких сведений не дает.

Следовательно, опытным критерием для установления нижней границы, где теория Плачека теряет строгость, может служить существенное отклонение от закона (13). Соответствующие эксперименты, поставленные нами [7], обнаружили значительные отклонения от закона (13) для молекул с сопряженными кратными связями.

Таким образом, теория поляризуемости и ее соотношение (1) могут найти только приближенное применение в области, где на интенсивности линий комбинационного рассеяния сказывается близость электронных уровней валентных электронов молекулы.

Следует заметить, что для молекул, у которых положение электронных полос поглощения известно из исследования ультрафиолетовых спектров, границы применимости теории поляризуемости и соотношения (1) могут быть указаны, исходя из условия $\nu_e-\nu\gg\nu_v$, выполнение которого необходимо для применимости последних. Действительно, условие $\nu_e-\nu\gg\nu_v$ должно строго соблюдаться для молекул предельных углеводородов и вообще для молекул с σ-связями, которые имеют полосы поглощения, расположенные в далекой ультрафиолетовой области.

Однако для молекул с сопряженными кратными связями, ближние полосы поглощения которых значительно смещены в самую ближнюю ультрафиолетовую и иногда даже в видимую область, практические условия эксперимента по спектрам комбинационного рассеяния не удовлетворяют условию $\nu_e-\nu\gg\nu_v$, так как в этих экспериментах наиболее употребительными возбуждающими линиями являются линии 4358 и 3655 Å ртутной дуги, расположенные вблизи или в самой ультрафиолетовой области. Поэтому условия эксперимента находятся вне области применимости теории поляризуемости $\nu_e-\nu\gg\nu_v$, и, следовательно, последняя практически не применима к молекулам с сопряженными кратными связями. Этим же объясняется необходимость подробного анализа проблемы интенсивности линий комбинационного рассеяния вне области применимости теории поляризуемости и соотношения (1).

Таким образом, интенсивность линий комбинационного рассеяния вне области применимости теории поляризуемости не может быть определена по формулам (9) и (10), справедливым только для области $\nu_e-\nu\gg\nu_v$.

Соотношение для интенсивности, справедливое вне области $\nu_e-\nu\gg\nu_v$, может быть получено следующим путем. На основании принципа соответствия известно, что интенсивность излучения рассеяния с определенной поляризацией $\rho\,(=x, y, z)$ связана с квадратом амплитуды $D_{vv'}$, индуцированного момента $R'_{vv'}=D_{vv'}\,e^{-2\pi i(\nu_{vv'}+\nu)t}$, ответственного за излучение

рассеяния

$$I_{vv'}(\rho) = \frac{32\pi^4}{3c^3}(\nu + \nu_{vv'})^4 \, |\overline{D}_{vv'}|^2,$$

где

$$D_{vv'} = \sum_{\sigma} (a_{\rho\sigma})_{00}^{vv'} \bar{E}_{\sigma};$$

$(a_{\rho\sigma})_{00}^{vv'}$ есть тензор рассеяния, E_σ — обозначает $\sigma\,(=x, y, z)$ компоненту электрического вектора падающей волны.

Полная интенсивность излучения рассеяния

$$I_{\text{полн}}^{vv'} = \sum_{\rho} I^{vv'}(\rho) = \sum_{\rho} \frac{2^5\pi^4}{3c^3}(\nu + \nu_{vv'})^4 \left| \sum_{\sigma} (a_{\rho\sigma})_{00}^{vv'} E_\sigma \right|^2,$$

учитывая преобразование

$$\left| \sum_{\sigma} (a_{\rho\sigma})_{00}^{vv'} \bar{E}_\sigma \right|^2 = E_0^2 \left| \sum_{\sigma} (a_{\rho\sigma})_{00}^{vv'} \bar{k}_\sigma \right|^2 = \frac{8\pi}{c} I_0 \left| \sum_{\sigma} (a_{\rho\sigma})_{00}^{vv'} \bar{k}_\sigma \right|^2$$

и для свободно ориентирующихся систем после усреднения по всем возможным пространственным направлениям ориентации рассеивающейся системы получим:

$$I_{\text{полн}}^{vv'} = \frac{2^6\pi^5}{9c^4} I_0 (\nu + \nu_{vv'})^4 \sum_{\rho} \sum_{\sigma} |(a_{\rho\sigma})_{00}^{vv'}|^2, \tag{14}$$

где I_0 и ν — интенсивность и частота возбуждающего света, $\nu_{vv'}$ — частота колебательного перехода молекулы, $(a_{\rho\sigma})_{00}^{vv'}$ — тензор рассеяния (4).

Формула (14) связывает интенсивность линий комбинационного рассеяния с величинами [частотный фактор, матричные элементы см. формулу (4)], характеризующими совокупность электронных уровней молекулы. На такой связи должна быть основана необходимая квантовая трактовка интенсивности линий комбинационного рассеяния молекул с сопряженными кратными связями.

Тензор $(a_{\rho\sigma})_{00}^{vv'}$ в общем случае (область $\nu_e - \nu \gg \nu_{\text{вр}}$) комплексен, следовательно, несимметричен и может быть представлен только в виде формулы (4).

Однако для симметричного [5,8] тензора $a_{\rho\sigma}$ последний может быть представлен в формуле (14) в упрощенном виде:

$$(a_{\sigma\sigma})_{00}^{vv'} = \frac{1}{h} \sum_{e}{}' \sum_{r} F(\nu_e) (M_\sigma)_{0e}^{vr} (M_\sigma)_{e0}^{rv'}, \tag{15}$$

где $F(\nu_e)$ — частотный фактор, имеющий вид $F(\nu_e) = \dfrac{2\nu_e - \nu_{vv'}}{\nu_e^2 - \nu^2 - \nu_{vv'}(\nu_e - \nu)}$, $(M_\sigma)_{0e}^{vr}$, $(M_\sigma)_{e0}^{rv'}$ — амплитуды вероятностей виртуальных квантовых переходов $(0, v) \to (e, r)$, $(e, r) \to (0, v')$ молекулы.

Следовательно, как видно из (14), выраженная через (4) и (15) интенсивность линий комбинационного рассеяния теоретически связана не с вероятностями виртуальных переходов $(0, v) \to (e, r)$; $(e, r) \to (0, v')$, а с сум-

мой произведений амплитуд вероятностей таких переходов. Последние для различных электронных уровней могут взаимно интерферировать, что соответствует наложению членов различного знака в выражении тензора (4) или (15).

Поэтому при квантовой трактовке интенсивности линий комбинационного рассеяния, которая необходима вне области применимости теории поляризуемости, связывая интенсивность линий комбинационного рассеяния с совокупностью возбужденных электронных уровней молекулы, нельзя забывать о том, что вклады отдельных электронных уровней молекулы в интенсивность линий комбинационного рассеяния складываются с наложением. При этом интенсивность линий комбинационного рассеяния должна быть связана с величинами (частотный фактор, амплитуды вероятностей виртуальных переходов) в выражении тензора (4), характеризующими все электронные уровни молекулы для валентных электронов.

Действительно, если роль наиболее близкого электронного уровня по абсолютной величине преобладает из-за частотного фактора $F(\nu_e)$, то роль более удаленного электронного уровня (одного или нескольких) может преобладать по абсолютной величине из-за амплитуд вероятностей $(M_\sigma)_{ce}^{vr}$, $(M_\sigma)_{e0}^{rv'}$, имеющих различные знаки для различных электронных уровней. Неопределенность этого «фактора знака» позволяет говорить для сложных молекул только об общем вкладе всех электронных уровней валентных электронов в интенсивности линий комбинационного рассеяния. Таким образом, аномалии в интенсивности линий комбинационного рассеяния, обусловленные структурными особенностями молекул [9, 10], следует объяснить изменениями в расположении и свойствах совокупности электронных уровней валентных электронов молекул.

Выводы

Сделан подробный анализ условий применимости теории поляризуемости Плачека и ее основного соотношения (1). При этом следует заметить следующее: строгая применимость теории поляризуемости и ее соотношения (1) кончается там, где наблюдается закон зависимости интенсивности линий комбинационного рассеяния от возбуждающей частоты, существенно отличный от закона $I = \text{const}\ (\nu - \nu_{vv'})^4$; полная неприменимость теории поляризуемости и ее соотношения (1) начинается там, где наблюдается отклонение от закона для отношения I_{ast} / I_{st}, полученного в согласии с предположениями теории поляризуемости; последнее имеет место в верхней границе области $\nu_e - \nu \gg \nu_{вр}$, где в отличие от области $\nu_e - \nu \gg \nu_v$ должно иметь место усиление интенсивности антистоксовых линий.

Рассмотрены причины несостоятельности теории поляризуемости и ее соотношения (1), а также правил отбора, выведенных, исходя из основного соотношения теории поляризуемости вне областей a и b (рис. 1).

Исходя из вышеизложенного анализа, показано, что теория поляризуемости Плачека не применима к молекулам с сопряженными кратными связями.

Рассмотрен вопрос об интенсивности линий комбинационного рассеяния молекул, не подчиняющихся теории поляризуемости, на основе применения квантовой теории.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
20. XII. 1950

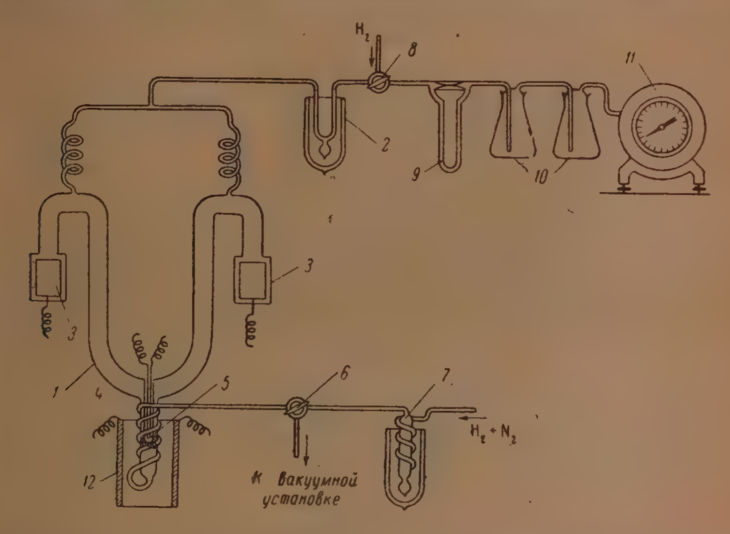
ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Плачек, Релеевское рассеяние и раман-эффект, 1935.
2. Vankateswarlu, Nature, 159, 96, 1947.
3. Г. Ландсберг и Л. Мандельштам, Zs. Phys. 130, 1931.
4. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Изв. АН СССР, 12, 548, 1948.
5. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, 2, 1949.
6. V. Weisskopf, Ann. d. Phys., 9, 23, 1931.
7. А. Х. Халилов и П. П. Шорыгин, ДАН, 81, 1031, 1951.
8. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, 1951.
9. А. Х. Халилов и П. П. Шорыгин, ДАН, 78, 87, 1951.
10. А. Х. Халилов и П. П. Шорыгин, ДАН, 78, 1177, 1951.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА АТОМНЫМ ВОДОРОДОМ

С. Л. Киперман, Н. А. Рыбакова и М. И. Темкин

Рассмотрение экспериментальных данных по кинетике синтеза аммиака приводит к выводу [1], что скорость этой реакции на поверхностях, способных химически адсорбировать азот, зависит в первую очередь от величины поверхности катализатора, а не от его состава. Вольфрамовый катализатор, на котором в ранее опубликованной работе [2] изучалась кинетика синтеза аммиака, обладал невысокой активностью, повидимому,



вследствие того, что поверхность этого катализатора мала. Указанный катализатор был получен восстановлением окислов вольфрама аммиаком и водородом при высоких температурах [2], при этом должно было происходить спекание катализатора. Можно было ожидать, что снижение температуры восстановления за счет применения более активных восстановителей позволит получить вольфрамовый катализатор с большей поверхностью.

Ниже кратко описаны опыты получения катализатора восстановлением вольфрамового ангидрида атомным водородом при низких температурах. Опыты проводились в приборе, изображенном на рисунке. Водород получался электролизом раствора едкого кали, после чего проходил соответствующую очистку и поступал в разрядную трубку *1*. Очистка водорода заканчивалась удалением паров смазки и следов других загрязнений в ловушке *2*, охлажденной жидким воздухом. Разрядная трубка была изготовлена из стекла пайрекс. В нее были впаяны алюминиевые электроды *3* на вольфрамовых вводах. На электроды подавалось напряжение 5000 V. Стенки разрядной трубки были покрыты хлористым калием для предотвращения рекомбинации атомного водорода. К разрядной трубке был припаян реакционный сосуд *4* из стекла пайрекс, в котором, на расстоянии 50 см от разрядной трубки, помещался на стек-

лянной сетке катализатор *5*. Реакционный сосуд был снабжен впаем для термопары и соединялся через змеевик и кран *6* с вакуумным насосом и манометром Мак-Леода. Сосуд находился при комнатной температуре или обогревался электрической печью *12*.

Катализатор готовился из порошка вольфрамового ангидрида, спрессованного под давлением 500 кг/см² и разрезанного на кусочки диаметром 1—1,5 мм. Сосуд содержал в разных опытах от 0,3 до 0,4 см³ катализатора весом 0,2—0,3 г. Температура измерялась внутри слоя катализатора серебро-константановой термопарой. Поворотом крана *6* реакционный сосуд мог отключаться от вакуумного насоса и соединяться через ловушку *7*, охлаждаемую жидким воздухом, с системой, в которой получалась и проходила очистку азотоводородная смесь. Очистка была аналогична применявшейся ранее [3].

Опыты проводились следующим образом: разрядная трубка и реакционный сосуд с катализатором откачивались до давления 10^{-5} мм рт. ст., после чего система заполнялась чистым водородом (предварительно система длительное время тренировалась). Затем начиналась непрерывная откачка водорода, проходившего через сосуд с катализатором, так что в системе поддерживалось давление порядка 1 мм рт. ст., и на электроды подавалось напряжение. Давление измерялось манометром, заполненным маслом «октойл» (помещенным после реакционного сосуда), а также манометром Мак-Леода.

Атомный водород из разрядной трубки просасывался через катализатор, восстанавливая его. Разумеется, часть атомного водорода, не дойдя до катализатора, рекомбинировала. Восстановление продолжалось длительное время. После окончания восстановления начиналось испытание активности катализатора. Перед этим напряжение выключалось, и система заполнялась водородом до атмосферного давления. Затем, краны *6* и *8* после реакционного сосуда и до разрядной трубки переключались, и на катализатор, нагретый до определенной температуры, через змеевик поступала азотоводородная смесь. После катализатора азотоводородная смесь выходила через разрядную трубку и шла через реометр *9* в склянки с титрованным раствором серной кислоты *10* и газовые часы *11*.

Включение разряда при пропускании водорода и его откачке через сосуд, находящийся при комнатной температуре, приводило к быстрому изменению цвета вольфрамового ангидрида WO_3, вследствие взаимодействия его с атомным водородом. Образовывалась пятиокись вольфрама W_2O_5 синего цвета [6]. При этом температура катализатора не повышалась или повышалась незначительно (не выше 150° С), повидимому, благодаря тому, что большая часть атомного водорода рекомбинировала ранее. При дальнейшей обработке атомным водородом (реакционный сосуд попрежнему находился при комнатной температуре) катализатор постепенно темнел, приобретал темносинюю и затем темносерую окраску. Всего на восстановление было затрачено при комнатной температуре в типичном опыте 90 час. Длительность восстановления была обусловлена невозможностью увеличить давление в реакционном сосуде выше 2,5 мм рт. ст. (при этом давлении разряд прекращался), а также тем, что концентрация атомного водорода была мала. В заключение температура реакционного сосуда была поднята до 300° С и восстановление длилось при этой температуте 82 часа.

Один из образцов катализатора был выгружен из сосуда, причем было установлено, что восстановление происходило не только на поверхности зерен, а во всем их объеме. Испытание при атмосферном давлении активности катализатора, восстановленного указанным путем, показало, что при 350° С и объемной скорости 100 000 час.$^{-1}$ содержание аммиака в газе составляло 0,0027%. При 450° С и объемной скорости 30 000 час.$^{-1}$ эта величина равнялась 0,0138%. Аналогичный катализатор, восстановленный при высоких температурах (600—800° С) чистым аммиаком (который

является более энергичным восстановителем, чем обычный молекулярный водород [4]), дал при атмосферном давлении, температуре 582° С и объемной скорости 104 400 час.$^{-1}$ содержание NH_3 0,0026% [2], близкое к полученному в описанных выше опытах при 350° С. С тем же катализатором при атмосферном давлении, температуре 672° С и объемной скорости 36 750 час.$^{-1}$ содержание аммиака составляло 0,0109% [2], т. е. было близко к указанной выше величине для 450° С. Следовательно, мы имеем в образцах катализатора, полученных восстановлением атомным водородом, снижение температуры, требующейся для достижения данного содержания аммиака на 220—230° С. При температуре 672° С константа скорости k на вольфраме, восстановленном обычным путем, по ранее опубликованным данным [2] равнялась $2{,}8\cdot10^3$*. Эта константа пропорциональна отношению константы скорости разложения аммиака k_2 к абсолютной температуре [5]. Энергия активации разложения аммиака на вольфраме равнялась 45 300 кал [2]. Предполагая, что форма кинетического уравнения не меняется при переходе к более низким температурам, получаем путем экстраполяции для 450° С величину k, равную 2,4.

Вычисляя для вольфрамового катализатора, восстановленного атомным водородом, для 450° С константу k из приведенного выше значения содержания NH_3, получаем $k = 78$, т. е. приблизительно в 33 раза больше, чем для катализатора, восстановленного обычным путем.

Энергия активации на катализаторах синтеза аммиака приблизительно одинакова [1], поэтому указанное различие в константах k связано, повидимому, с величиной удельной поверхности катализатора. Укажем, что активность вольфрамового катализатора, полученного восстановлением атомным водородом, далеко не достигает значений активности практически пригодных катализаторов при атмосферном давлении [5]. Можно ожидать, что подбором соответствующих условий, например увеличением длительности восстановления или повышением концентрации атомного водорода, удалось бы получить вольфрамовый катализатор с более высокой активностью, чем описанный нами.

Следует отметить, что активность образцов катализатора, восстановленных атомным водородом, была весьма непостоянна. Катализатор был более чувствителен к отравлению, чем обычный: попадание следов кислорода приводило к резкому падению активности.

Выводы

Восстановление вольфрамового ангидрида атомным водородом при низких температурах приводит к получению вольфрамового катализатора синтеза аммиака, обладающего при атмосферном давлении более высокой активностью, чем вольфрамовый катализатор, полученный восстановлением обычным путем при высоких температурах.

Выражаем благодарность Н. В. Кульковой за внимание и содействие работе.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
17.II.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Темкин и С. Л. Киперман, Журн. физ. химии, 21, 967, 1947.
2. С. Л. Киперман и М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 20, 624, 1946.
3. С. Л. Киперман и М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 20, 369, 1946.
4. Нем. пат. 250756, 254934.
5. М. И. Темкин, и В. М. Пыжев, Журн. физ. химии, 13, 851, 1939.
6. I. Langmuir a. G. M. Mackay, Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 1708, 1914.

* В опубликованных работах [2] и [3] при расчете констант была допущена систематическая погрешность. Для получения правильных величин необходимо все приведенные константы разделить на 1,6. Это исправление не влияет на выводы, сделанные в указанных работах.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕДИ

С. В. Горбачев и Е. П. Старостенко

Исследование механизма процессов электрокристаллизации металлов на катоде привлекает внимание исследователей не только потому, что развитие гальваностегии и электрометаллургии выдвигает ряд существенных вопросов в этой области. Механизм процессов электрокристаллизации интересен для общего понимания процессов кристаллизации.

В последние пятнадцать лет работа в этой области оживилась в результате появления нескольких исследований, открывших новые явления и давших новые методы. А. Г. Самарцевым [1] дан метод, позволивший исследовать новый круг явлений, названных впоследствии О. А. Есиным [2] сверхполяризацией.

К. М. Горбуновой и А. Т. Ваграмяном [3] разработан и широко использован метод непосредственного счета кристаллов, позволивший физически убедительно решить ряд важных вопросов возникновения кристаллов.

Фольмер [4] обнаружил слоистый механизм роста кристаллов и тем открыл возможность глубже осветить природу процессов кристаллизации.

А. Г. Самарцев [5] обнаружил явления самоприспособления поверхности растущего кристалла к силе тока, применяя методику серебряного волоска, предложенную Глазуновым [6] и Кольшюттером [7].

Эрдей-Груц и Фольмер [8] сделали первую попытку дать количественную теорию всех возможных механизмов электрокристаллизации металлов на катоде.

Указанные работы были развиты в ряде последующих исследований, позволивших гораздо глубже, чем прежде, заглянуть в механизм процессов электрокристаллизации [9] и более уверенно управлять течением этих процессов в промышленных условиях [10].

Настоящая работа ставит своей целью познакомить с новым явлением, исследование которого открывает путь к анализу начальных явлений возникновения кристаллических зародышей.

В последние годы работами С. В. Горбачева, Н. П. Жука, А. В. Измайлова и Е. П. Старостенко [11—14] на ряде объектов показано, что для выяснения природы процессов поляризации весьма целесообразно исследовать зависимость силы тока от температуры. Это дает возможность расчета энергии активации процесса. Последняя имеет различный порядок величин для случаев химической поляризации и для явлений концентрационной поляризации.

Если по оси абсцисс отложены величины обратной температуры, а по оси ординат отложены логарифмы силы тока при постоянстве потенциала на электроде, то для концентрационной и химической поляризации получаются прямые линии. Эффективное значение энергии активации, определяемое наклоном полученных прямых, при химической поляризации имеет порядок 10 000—30 000 кал, тогда как для концентрационной поляризации эта величина имеет значение порядка 2000—6000 кал.

На рис. 1 показано влияние обратной температуры на логарифм силы тока в случае электрокристаллизации меди из 0,1 *М* раствора $CuSO_4$ (кривая *1*) и 0,005 *М* раствора $CuSO_4$ (прямая *2*). Для сравнения в качестве примера концентрационной поляризации указано направление прямой, полученной А. В. Измайловым [13] при электрокристаллизации меди из 0,1 *М* раствора $CuSO_4$ + 0,1 *М* $Na_4P_2O_7$ на медном катоде (прямая *3*). Из рисунка видно, что даже в весьма разбавленном 0,005 *М* растворе поляризация не сводится к концентрационной поляризации.

Рис. 1 показывает, что самый характер влияния температуры на ско-

рость электролиза, связанного с образованием кристаллической фазы, существенно отличается от случаев химической и концентрационной поляризации.

Тем самым построение графика, выражающего зависимость логарифма силы тока от обратной абсолютной температуры в условиях постоянства потенциала на изучаемом электроде, является удобным методом, позволяющим выявить природу процесса, играющего решающую роль при данной электрохимической реакции. Это и явилось побудительной причиной для постановки настоящей работы. Ближайшей задачей было поставлено изучение механизма процессов электрокристаллизации. В настоящем сообщении приводятся результаты изучения электрокристаллизации меди.

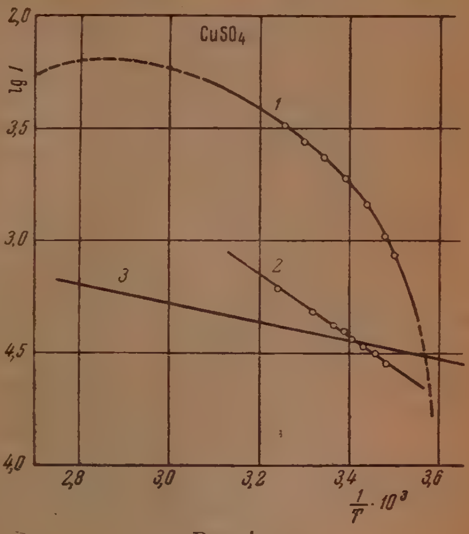


Рис. 1

Методика измерений

Электролизером служил U-образный сосуд. В катодном колене сосуда кроме электрода помещались термометр и ножка электролитического ключа. Ключ соединял закатодную зону электролита с вспомогательным электродом сравнения. В качестве электрода сравнения применялась пробирка с медным электродом, подготовлявшимся точно так же, как катод. Раствор в пробирке был тот же, что и в электролизере. Электролизер и электрод сравнения помещались в термостат с энергичной мешалкой. Такой электрод сравнения позволял измерять потенциал катода относительно равновесного его потенциала в тех же условиях, т. е. измерять непосредственно величину поляризации катода. Температуру в термостате по желанию можно было или поддерживать постоянной или задавать ей ход с постоянным режимом нагрева: 0,5° в минуту. Измерения потенциала проводились потенциометром завода «Эталон». Гальванометры и нулевые инструменты применялись марки СУ Физического института Ленинградского университета. Схема питания током применялась такая же, как при измерениях поляризационных кривых. Катод и электрод сравнения изготовлялись из медной проволоки в форме плоской спирали. Перед началом опыта электроды промывались крепкой азотной кислотой, затем дестиллированной водой. После этого поверхность электродов покрывалась мелкокристаллическим плотным осадком меди путем катодного осаждения из разбавленного подкисленного раствора $CuSO_4$. В качестве анода употреблялась платиновая проволока. Каждый опыт начинался с измерения поляризационной кривой. Величина потенциала поляризации, при постоянстве которого проводились основные измерения, выбиралась в начальной части восходящей ветви поляризационной кривой, так как в этом районе потенциалов и плотностей тока менее вероятны различные побочные явления, затрудняющие и осложняющие измерения (совместное выделение водорода, образование гидроокисей из-за подщелачивания прикатодного пространства, большее отклонение действительной поверхности катода от кажущейся, нагрев раствора у электродов и т. д.). По достижении нужной величины потенциала прослеживалось его изменение со временем при постоянной силе тока. Обычно через 15—20 мин. потенциал катода устанавливался постоянным. Далее следовал режим постоянства потенциала, причем в течение нескольких минут проверялось постоянство силы тока. Затем включался нагреватель, и в течение $\approx 2,5$ час. проводился электролиз при постоянстве потенциала катода относительно электрода сравнения и при постоянном равномерном повышении температуры электролита (предельное изменение температуры — от 10 до 100° С). В таких условиях регистрировалась сила тока, соответствующая каждой данной температуре, и строились кривые зависимости плотности тока (скорости электролиза) от температуры (I — $t°$-кривые).

Результаты измерений

Изучение влияния температуры на скорость электрохимической реакции, т. е. силу тока, должно проводиться в условиях постоянства потен-

циала поляризации. Понятно, что постоянство потенциала поляризации означает неизменность разности потенциалов между поляризованным и неполяризованным электродом. Неполяризуемый, т. е. равновесный, электрод сравнения должен быть в среде того же раствора, который наполняет электролизер в данном опыте.

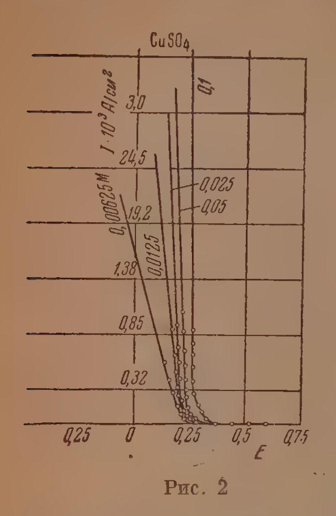


Рис. 2

Влияние температуры на каломельный полуэлемент и на данный полуэлемент сравнения, вообще говоря, различно. Поэтому постоянство потенциала поляризации не означает постоянства потенциала относительно каломельного полуэлемента при постоянной температуре или при температуре катода. В ходе изменений постоянство потенциала на изучаемом электроде поддерживалось реостатом с точностью ± 5 mV.

Для ориентировки в изученном диапазоне условий на рис. 2 приведены поляризационные кривые, полученные с раствором $CuSO_4$ следующих концентраций: 0,100; 0,150; 0,025; 0,0125 и 0,00625 *M*. Потенциалы в этих измерениях определялись относительно насыщенного каломельного полуэлемента. Как было уже указано, выполненные нами измерения относятся к потенциалам, отвечающим началу подъема поляризационных кривых.

Естественно было ожидать, что с понижением концентрации раствора значение концентрационной поляризации будет увеличиваться и при каком-то разведении поляризация получит чисто концентрационный характер.

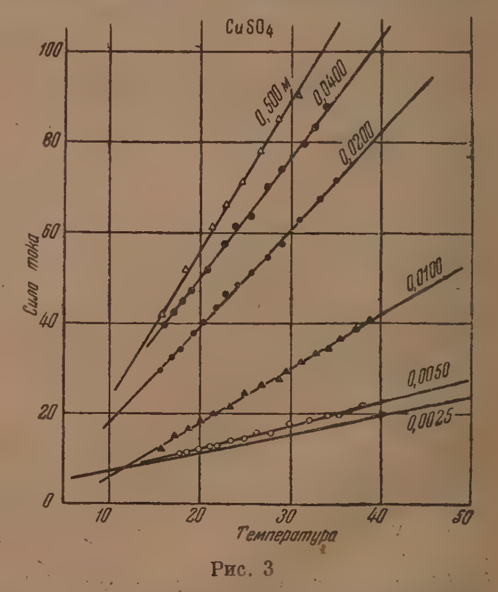


Рис. 3

Для проверки этого положения были выполнены измерения, представленные на рис. 3.

В этой серии измерений потенциал определялся так же, как при измерениях поляризационных кривых, относительно насыщенного каломельного полуэлемента. Измерения показали что, с ростом концентрации раствора температурный коэффициент скорости электролиза увеличивается. Однако даже в самых разбавленных растворах, как это видно из рис. 1, эффективная энергия активации процесса, настолько превосходит таковую для концентрационной поляризации. что отождествление их природы невозможно. Таким образом не только в крепких растворах, но даже в 0,0025 *M* растворе $CuSO_4$ концентрационная поляризация не является ведущим механизмом катодной поляризации.

На рис. 4 в координатах обратной абсолютной температуры и логарифма плотности тока приведены кривые для 0,1 моль/л $CuSO_4$ при трех различных потенциалах поляризации. При потенциалах 0,0274 и 0,0300 V относительно медного электрода сравнения получаются кривые с максимумом. Но даже при потенциале поляризации 0,0336 V, когда максимум

в изучаемом диапазоне плотностей тока не наблюдается, опытные данные отчетливо показывают отсутствие прямолинейности. Для сравнения приведены данные для случая, когда NaCl окисляется в щелочной среде в гипохлорит. В этом, как и в других случаях химической поляризации, на рисунке получается прямая линия.

Кривая без максимума при $E = 0{,}0336$ V в координатах $I - t^\circ$ изображена на рис. 5. Такого вида кривые без максимумов получаются в случае неравномерного покрытия катода грубым крупнокристаллическим осадком или при образовании дендритов, т. е. в случае неправильной подготовки катода, или при электролизе из концентрированных растворов.

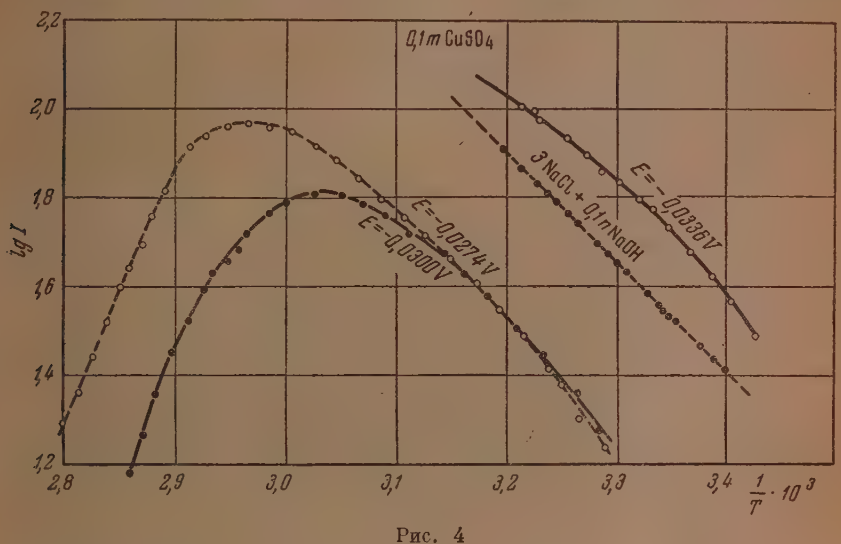


Рис. 4

Открытие кривых с максимумом, никем, насколько нам известно, не описанное, побудило более подробно и тщательно изучить данное явление. Результаты исследований для 0,1 *M* раствора $CuSO_4$ при различных потенциалах поляризации катода представлены на рис. 5, где по оси абсцисс отложена температура в °С, а по оси ординат — величина плотности тока в А/см².

Величина потенциала поляризации, соответствующего каждой кривой, обозначена буквой *E* и написана вдоль кривой. Из рисунка видно, что температура, при которой достигается максимум кривой, меняется с изменением поляризации катода. С увеличением поляризации температура, при которой достигается максимум, понижается.

На рис. 6 показаны результаты исследования влияния концентрации $CuSO_4$ на положение максимума. В этой серии опытов потенциалы поляризации для различных концентраций раствора мы старались подбирать возможно близкие. Диапазон сил тока, доступный применявшимся инструментам, позволил выполнить это условие только приблизительно. Из рис. 6 видно, что положение максимума зависит от концентрации раствора. Кривые с максимумом были получены нами в диапазоне концентраций раствора $CuSO_4$ от 0,00625 до 0,8 *M*. При концентрациях более высоких, чем 1 *M*, кривые с максимумом получить не удалось, так как катод покрывался грубым осадком, поверхность его значительно изменялась и сила тока росла за счет увеличения поверхности и выходила за пределы измеримости установленными приборами уже при температуре выше 50° С.

При электролизе подкисленных растворов $CuSO_4$ (0,06; 0,05; 0,025;

и 0,01 *M* по отношению к серной кислоте) плотность тока прямолинейно увеличивалась с увеличением температуры, и максимума не было обна-

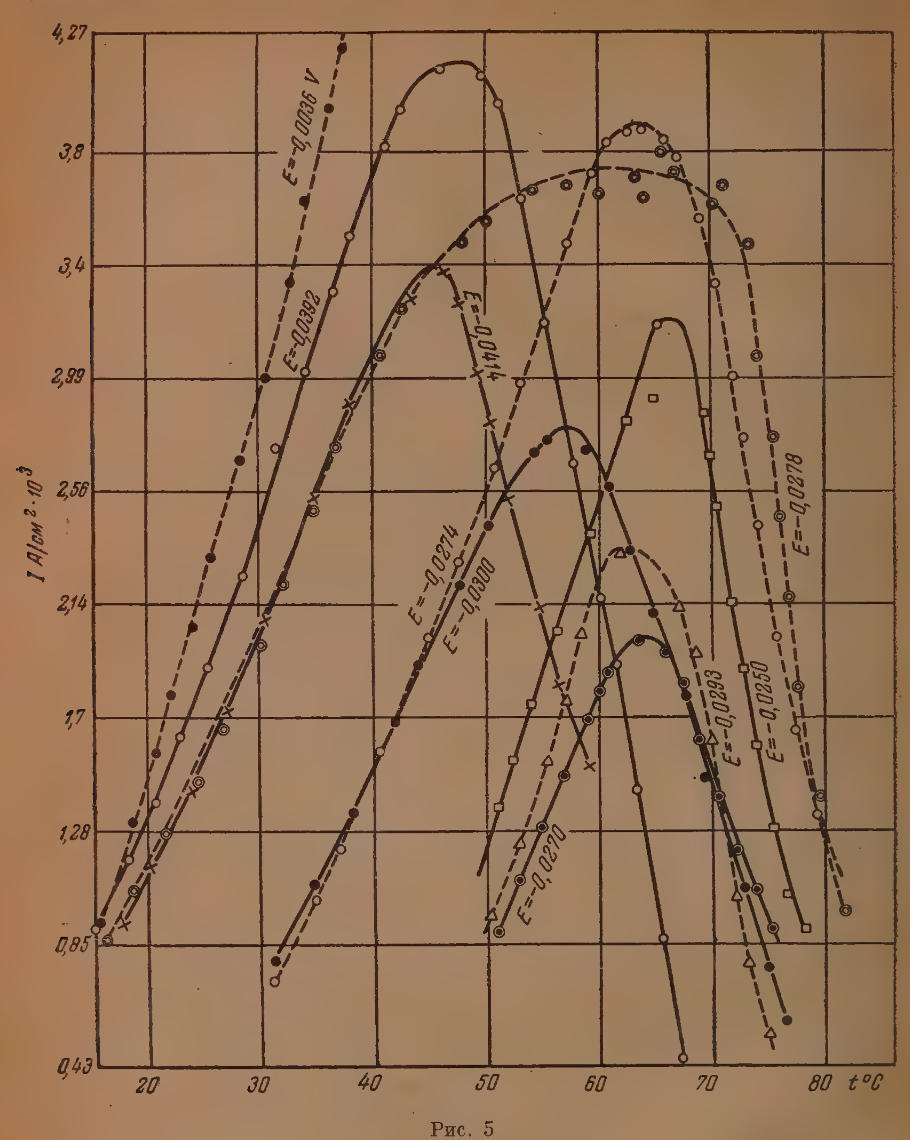


Рис. 5

ружено. Осаждение меди не сопровождалось видимым выделением водорода.

Обсуждение результатов

При обсуждении механизма реакций, протекающих при электролизе на электродах, со времени работ Нернста и Ле-Блана принято исходить из закона Ома. Наблюдаемые отклонения от ожидаемых скоростей реакции принято приписывать поляризации. Поляризацию рассматривают как эффективное изменение разности потенциалов, под действием которой протекает ток. Мысль теоретиков направляется на анализ природы

потенциалов поляризации и выяснение зависимости потенциала поляризации от тех или иных условий электролиза.

Если на вопросы скорости электрохимических реакций посмотреть с точки зрения методов химической кинетики, общепринятый способ рассмотрения представляется осложненным дополнительными трудностями. Действительно, выяснение природы поляризации как фактора, определяющего силу тока, т. е. скорость электродной реакции, равносильно анализу свободной энергии реакции как фактора, определяющего скорость реакции. Известно, что зависимость скорости реакции от свободной энергии реакции в общем виде расшифровать не удалось. В работах Аррениуса, вант-Гоффа, Эйринга и др. основным параметром скорости реакции является энергия активации, а не свободная энергия реакции. Правда, некоторые авторы [15—18] делают попытки связать энергию активации с другими энергетическими характеристиками реагирующих веществ. Однако полученные ими результаты все еще носят частный характер и не дают общего решения. Выполненные нами исследования показали, что в координатах обратная абсолютная температура и логарифм плотности тока во всех случаях чисто химической поляризации мы получаем прямые. Обозначая плотность тока через I, энергию активации через A, получаем

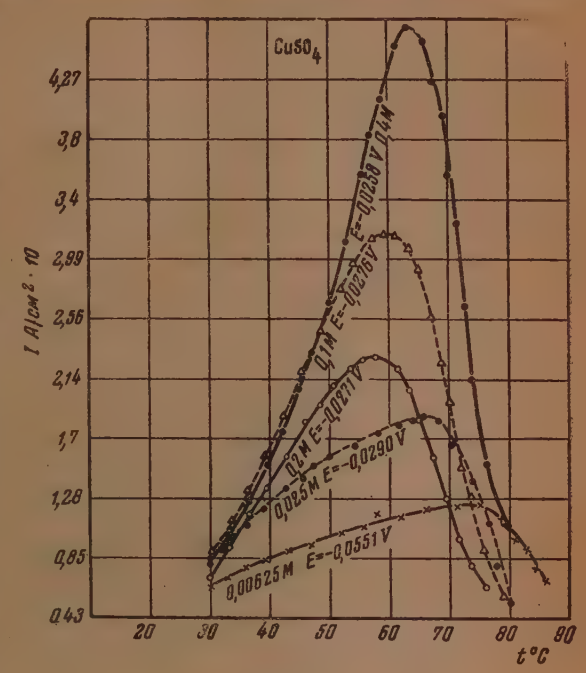


Рис. 6

$$\ln I = -\frac{A}{RT} + \text{const}.$$

В случае концентрационной поляризации

$$\frac{I}{\sqrt{D}} = \text{const},$$

где D — коэффициент диффузии. Принимая, что изменение коэффициента диффузии D определяется по Вальдену изменением вязкости $D\eta = \text{const}$, где η — вязкость, а вязкость меняется с температурой в согласии с формулой Аррениуса $\eta = B \cdot e^{\frac{U}{RT}}$, где U — эффективная энергия активации внутреннего трения, B — константа, получим

$$\lg I = -1{,}15\frac{U}{RT} + \text{const}.$$

Последнее уравнение является приближенным. Оно показывает, что при концентрационной поляризации на рисунке с координатами обратная температура и логарифм плотности тока мы вправе ожидать прямую. Точное решение имеет несколько иной вид, но и оно дает в изученном

интервале температур от 0 до 100° С практически прямую линию. Расхождения между точной и приведенной приближенной зависимостью лежат в пределах ошибок измерений.

Как видно из рис. 4 и 1, для случая электрокристаллизации меди из раствора $CuSO_4$, опытные данные не дают прямой в координатах $\lg I$ и $\frac{1}{T}$, в которых химическая и концентрационная поляризация дают надежные прямые.

Заметим, что теория активного комплекса дает зависимость $\lg I$ от $\frac{1}{T}$, формально отличную от прямой. Но в интервале от 0 до 100° С отклонения от линейности столь незначительны, что их нельзя обнаружить на рисунке даже с линейкой, и уже во всяком случае они никак не могут быть приведены в согласие с полученными для меди опытными данными. Скорость электрокристаллизации меди в исследованных нами условиях оказывается убывающей с температурой в области высоких температур, что и является наиболее интересным результатом настоящей работы.

Подобный же характер изменения скорости электролиза с температурой получен нами и при осаждении ряда других металлов. Такого рода изменение скорости катодного процесса с ростом температуры не может быть вызвано изменением катодной поверхности во время электролиза, которое не учитывалось при наших измерениях.

Изменение поверхности катода в течение электролиза при постоянной поляризации катода может вызвать только однозначное изменение силы тока, а именно, только увеличение ее. Это подтверждается также экспериментом: при сильном разрастании поверхности катода (например, при вырастании дендритов) кривые с максимумом не получились.

Повторение наблюдаемого эффекта (появления максимума) при электролизе растворов солей различной степени очистки, зависимость его от условий электролиза, показывают, что наблюдаемое явление не может быть объяснено также действием случайных примесей и загрязнений в электролите. Все вышесказанное приводит к предположению, что необычайный вид зависимости логарифма плотности тока от обратной температуры обусловлен тем, что решающей стадией в электродном процессе электрокристаллизации меди является процесс образования кристаллической фазы. Поэтому для выяснения природы возникновения максимума на кривых зависимости скорости электролиза от температуры, а также на кривых в координатах $\lg I - \frac{1}{T}$ следует обратить к общей теории возникновения новой фазы.

Согласно Фольмеру (или Гиббсу) малый кристалл обладает большей свободной энергией, чем то же количество вещества в толще переохлажденной жидкости, поэтому для его образования необходима дополнительная энергия, равная $\frac{1}{3}\sigma S$ (где σ — поверхностное натяжение и S — поверхность зародышевого кристалла). Поэтому при низком среднем уровне энергии атомов, возникновение зародышей новой фазы должно быть затруднено, так как их среднего запаса энергии недостаточно для преодоления энергетического барьера, препятствующего образованию малого кристалла. В таких условиях зародыши новой фазы могут образовываться только при флуктуативном скоплении атомов с повышенной энергией.

Сообщение дополнительной энергии, например путем повышения температуры, должно способствовать образованию зародышей новой фазы. Чем больше атомов, энергия которых достаточна для преодоления энергетического барьера, создающего метастабильность, тем больше вероятность возникновения новой фазы.

Повышение вероятности означает увеличение числа зародышей, возникающих в единицу времени. Это вызывает повышение силы тока с ростом

температуры (восходящая ветвь I — $t°$-кривой). Дальнейшее увеличение температуры приводит к тому, что средний запас энергии атомов увеличивается и, в конце концов, становится выше, чем это необходимо для преодоления энергетического барьера, препятствующего образованию новой фазы.

Атомы получают запас энергии больший, чем требуется для образования зародышевых кристаллов. Эта избыточная энергия складывается со скрытой теплотой кристаллизации. Образно выражаясь, образовавшиеся зародыши оказываются нестабильными, так как выделяющаяся при их образовании энергия вызывает их «расплавление». Поэтому с увеличением среднего уровня энергии атомов, как показано одним из авторов настоящего сообщения [19], все большую роль в стабилизации зародышей начинает играть отвод избыточной энергии. При высоком среднем уровне энергии атомов вероятность образования новой фазы определяется кинетикой отдачи избыточной энергии. В таких условиях зародыш новой фазы образуется из флуктуативного скопления атомов с пониженным средним уровнем энергии.

Группировка атомов с пониженным уровнем энергии также подчиняется законам флуктуации энергии, как и группировка атомов с повышенным уровнем энергии. Чем выше температура, тем больше избыток энергии, который должен быть снят с зародыша в порядке флуктуаций энергии. Поэтому чем выше температура, тем меньше вероятность такого рода флуктуаций. Это ведет к понижению скорости зарождения устойчивых кристаллов с ростом температуры. Таким образом, дальнейшее повышение температуры приводит к понижению силы тока после прохождения ее через максимум (нисходящая ветвь I — $t°$-кривой).

В максимуме I — $t°$-кривой избыточная энергия, выделяющаяся при образовании новых кристаллических зародышей, выравнивается с величиной энергетического барьера, преодоление которого необходимо для образования новых кристаллических зародышей.

При электролизе подкисленных растворов $CuSO_4$ были получены I — $t°$-кривые без максимума. Однако, как полагают Фёрстер и Геблер [20], увеличение концентрации анионов $(SO_4)''$ при подкислении раствора $CuSO_4$ серной кислотой изменяет соотношение скоростей роста и образования зародышей и осложняет процесс кристаллизации меди. Это может быть причиной иного изменения скорости кристаллизации меди на катоде с изменением температуры при электролизе кислых растворов.

Отсутствие максимума на I — $t°$-кривых в растворах $CuSO_4$, подкисленных серной кислотой, может быть вызвано и другим обстоятельством. Известно, что $CuSO_4$ в присутствии ионов $(SO_4)''$ может образовывать комплексные анионы типа $[Cu(SO_4)_2]''$ [2]. Благодаря их существованию концентрация ионов меди, способных к разряду на катоде, в начале электролиза при низких температурах мала, поэтому поляризация велика. С увеличением температуры поляризация падает; следовательно, при постоянной поляризации растет сила тока. При повышенной температуре комплексные анионы меди распадаются, что приводит к увеличению концентрации простых гидратированных катионов меди, а, следовательно, к уменьшению поляризации или при постоянной поляризации — к еще большему увеличению силы тока, т. е. к получению I — $t°$-кривой без максимума.

Отсутствие максимума на I — $t°$-кривых при электролизе концентрированных растворов $CuSO_4$ (выше 1 M) отчасти можно отнести, как уже упоминалось, за счет резкого изменения поверхности катода при образовании в таких случаях грубокристаллических осадков. Это обстоятельство можно объяснить также, используя представления Н. А. Изгарышева [22] о существовании комплексных катионов типа $[Cd_2SO_4(H_2O)_n]^{++}$ в таких растворах. При некоторой, достаточно высокой температуре эти комплексные катионы разлагаются, что приводит к уменьшению поляризации электрода. При постоянной же поляризации плотность тока

с дальнейшим повышением температуры продолжает расти и $I - t°$-кривая круто поднимается вверх, не обнаруживая максимума.

Известно также [13], что механизм разряда ионов меди и природа поляризации при электрокристаллизации меди из растворов ее комплексных солей являются иными, чем при электрокристаллизации из растворов ее простых солей. В таких условиях скорость электродного процесса определяется концентрационной или химической поляризацией, но не поляризацией, связанной с образованием новой фазы.

Выводы

1. Изучена зависимость скорости катодного процесса осаждения меди из водного раствора $CuSO_4$ в диапазоне температур от 10 до 100° С.

2. Установлено, что при электролитическом осаждении меди в исследованных условиях скорость электролиза (плотность тока) с увеличением температуры сначала растет, а затем падает. В координатах $I - t°$, а также в координатах $\lg I - \frac{1}{T}$ эта зависимость представляется обычно кривой с максимумом.

3. В тех случаях, когда кривые зависимости плотности тока от температуры ($I - t°$-кривые) получаются без максимумов, в координатах $\lg I - \frac{1}{T}$ экспериментальные данные все же не укладываются на прямые, характерные для концентрационной и химической поляризации.

4. Подобный характер изменения скорости катодного процесса от температуры не может быть вызван изменением катодной поверхности во время электролиза, не учитываемым при измерениях, а также не может быть объяснен действием случайных примесей и загрязнений в электролите.

5. Рассмотрение изученных зависимостей дает основание заключить, что в указанных условиях проявляется новый вид поляризации, при котором скорость процесса определяется вероятностью возникновения новой фазы. С этой точки зрения предложено физическое толкование наблюдаемого явления.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
9.III.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Самарцев и К. С. Евстропьев, Изв. АН СССР, 603, 1934; Журн. физ. химии, 5, 1424, 1934.
2. О. А. Есин и др., Журн. физ. химии, 9, 269, 1937.
3. К. М. Горбунова и А. Т. Ваграмян, ДАН, 4, 443, 1934.
4. M. Volmer, Ztschr. phys. Chem., 102, 267, 1922.
5. А. Г. Самарцев, ДАН, 2, 478, 1935.
6. A. Glazunov u. C. Rada, Chem. Listy, 26, 12, 1932.
A. Glazunov, Ztschr. phys. Chem., 167, 399, 1933.
7. V. Kohlschütter u. A. Toricelli, Ztschr. Elektr., 38, 213, 1932.
8. T. Erdey-Grus, M. Volmer, Ztschr. phys. Chem., 157, 165, 1931.
9. А. Т. Ваграмян, Диссертация, 1943.
10. В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, ч. 1. Москва, 1943.
11. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 888, 1950.
12. Н. П. Жук, Диссертация, Москва, МХТИ, 1948; Журн. физ. химии, 25, 841, 1951.
13. А. В. Измайлов, Диссертация, Москва, МХТИ, 1950, Журн. физ. химии, 25, 1384, 1951.
14. Н. Г. Бахчисарайцьян. Диссертация, Москва, МХТИ, 1950.
15. K. Fischbeck, K. Schnaidt, Ztschr. Elektr. 38, 199, 1932.
16. Я. М. Паушкин, Журн. физ. химии, 10, 468, 1937; 14, 25, 7, 1939.
17. Я. М. Паушкин, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 4, 129, 1938.
18. M. G. Evans, Trans. Farad. Soc., 42, 105, 1946.
19. С. В. Горбачев, Диссертация, МХТИ, 1941.
20. F. Foerster. u. K. Gäbler, Ztschr. Elektroch., 36, 197, 1930.
21. Abegg, Handbuch d. anorgan. Chem., 610, 1908.
22. Н. А. Изгарышев и Е. Я. Майорова, Журн. общ. химии, 6, 1208, 1936.

К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

III. ВЫЧИСЛЕНИЕ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Е. А. Каневский

В первом сообщении [1] и в дискуссии, опубликованной в настоящем журнале [2—5], нами было показано, что разность потенциалов металл — раствор ни в каком смысле не тождественна с электродным потенциалом и не является важнейшей составной частью электродного потенциала.

В связи с этим становится очевидной необходимость развития термодинамической теории электродного потенциала, так как осмотическая теория Нернста основана на отождествлении электродного потенциала и разности потенциалов металл — раствор, а более новые работы, посвященные термодинамике электрохимических систем, в том числе работы Ланге [6] и Гугенгейма [7], также не выяснили термодинамического смысла понятия «электродный потенциал».

Во втором сообщении [8] была сделана попытка развить термодинамическую теорию электродного потенциала на основе общего определения термодинамического потенциала многофазных систем. Было показано, что основные затруднения при создании термодинамической теории электродного потенциала возникают в связи с определением электродного процесса, и рассмотрены соображения, на основе которых может быть дано это определение. Было также показано, что при введенном нами определении электродного процесса становится возможным вычисление свободной энергии электродных процессов по имеющимся в настоящее время экспериментальным данным. Вопрос о возможности этого вычисления был рассмотрен также в дискуссии [3,5], причем было указано, что термодинамическое вычисление электродных потенциалов по неэлектрохимическим данным, выполненное Е. Н. Гапоном [9,10], согласуется с введенным нами позднее [8] определением электродного процесса.

Задачей настоящего сообщения является вычисление свободных энергий электродных процессов * и в связи с этим определение и вычисление термодинамических электродных потенциалов.

Вычисление свободных энергий электродных процессов

Согласно определению, данному во втором сообщении [8], при электродном процессе на металлическом электроде положительный ион, имеющий z элементарных зарядов, переходит из металла в раствор и подвергается там гидратации (сольватации), и одновременно z электронов выходят из металла в индиферентный газ. Поэтому свободная энергия элементарного электродного процесса

$$\delta\Phi_e = \delta\Phi_i + z\delta\Phi_\omega, \qquad (1)$$

где $\delta\Phi_i$ и $\delta\Phi_\omega$ — соответственно свободные энергии перехода иона из металла в раствор и электрона из металла в индиферентный газ.

Как известно, работа выхода электрона из металла измерена несколькими методами, основанными на фотоэлектрической и термоэлектрической эмиссии. Термодинамическая теория фотоэлектрической и термоэлектрической эмиссии приводит к выводу, что фотоэлектрическую работу выхода электрона $\alpha_{\omega m}$ можно считать равной изменению свободной энергии системы при выходе электрона из металла [11], т. е.

* Свободной энергией процесса при постоянном давлении мы называем изменение изобарно-изотермического потенциала $\Delta\Phi$.

$$\delta\Phi_\omega = -\alpha_{\omega m} = -\varphi\omega, \quad (2)$$

где φ — потенциал выхода электрона, обычно называемый фотоэлектрической работой выхода электрона.

Если мы напишем для контактного потенциала металл — раствор известное уравнение:

$$_mV_l = \frac{\alpha_{il} - \alpha_{im}}{(-z\omega)}, \quad (3)$$

где α_{im} и α_{il} — работы выхода иона из металла и раствора, и примем, что α_{im} и α_{il}, соответствующим образом измеренные, представляют собой максимальные работы, то

$$\delta\Phi_i = -\delta A_i = \alpha_{il} - \alpha_{im} = {_mV_l}(-z\omega). \quad (4)$$

Теперь мы имеем возможность на основе (1), (2) и (4) выразить свободную энергию электродного процесса через величины, измеренные экспериментальным путем:

$$\delta\Phi_e = -z\omega({_mV_l} + \varphi). \quad (5)$$

На основании (5) свободная энергия электродного процесса, отнесенная к одному грамм-эквиваленту вещества:

$$\frac{\Delta\Phi_e}{z} = F({_mV_l} + \varphi). \quad (6)$$

Клейн и Ланге вычислили величины контактного потенциала металл — раствор для ряда трехфазных систем [12], но это вычисление основано на электрохимических данных и является лишь косвенным измерением $_mV_l^\circ$. Позднее эти же авторы измерили прямым экспериментальным путем абсолютные контактные потенциалы для четырех трехфазных систем. Эти измерения были произведены при помощи ионизационного метода в атмосфере аргона. В табл. 1 приведены экспериментальные данные для $_mV_l^\circ$, полученные Клейном и Ланге. Величины так называемых фотоэлектрических работ выхода электрона для четырех металлов приведены в табл. 1 также по экспериментальным даннным Клейна и Ланге*. Эти данные основаны на измерении контактных потенциалов между металлами в атмосфере аргона. На основе указанных данных нами вычислены величины свободных энергий электродных процессов $\frac{\Delta\Phi_e^\circ}{z}$ в стандартных условиях**.

Таблица 1

Металл	Ион	$_mV_l^\circ$ вольт	φ вольт	$\frac{\Delta\Phi_e^\circ}{z}$ ккал/г-эквив.	$\frac{A_e^\circ}{zF}$ вольт	ε° вольт	$\frac{A_e^\circ}{zF} - \varepsilon^\circ$ вольт
$Zn_{(s)}$	$Zn^{++}_{(aq)}$	−0,01	3,66	84,1	−3,65	+0,76	−4,41
$Cu_{(s)}$	$Cu^{++}_{(aq)}$	+0,24	4,46	108,3	−4,70	−0,34	−4,36
$Hg_{(l)}$	$Hg_{2(aq)}^{++}$	+0,69	4,52	120,1	−5,21	−0,80	−4,41
$Ag_{(s)}$	$Ag^{+}_{(aq)}$	+0,74	4,44	119,4	−5,18	−0,80	−4,38

* См. сводку Михаэльсона [13].

** Эти величины практически останутся неизменными, если металл и раствор привести в состояние термодинамического равновесия, так как изменение свободной энергии системы, связанное с установлением равновесия, пренебрежимо мало в сравнении с $\Delta\Phi_e^\circ$.

Из данных табл. 1 ясно, что свободная энергия электродного процесса, выражаемого уравнением:

$$[M^{z+} + z\omega]_{(s)} \rightleftarrows M^{z+}_{(aq)} + z\omega_{ig}, \tag{7}$$

где индексы (s), (aq) и (ig) означают соответственно твердую фазу (металл), раствор и индиферентный газ, является положительной величиной; следовательно этот процесс не может протекать самопроизвольно. Очевидно, противоположный процесс:

$$M^{z+}_{(aq)} + z\omega_{(ig)} \rightleftarrows [M^{z+} + z\omega]_{(s)}, \tag{8}$$

сопровождающийся уменьшением свободной энергии, может протекать самопроизвольно, но для осуществления его необходимо поступление электронов извне в металлическую фазу.

Так как процесс, совершаемый гальваническим элементом при его работе в условиях обратимости, равен сумме процессов (7) и (8), то свободная энергия процесса, совершаемого гальваническим элементом, равна сумме свободных энергий электродных процессов. Рассмотрим с этой точки зрения на основе данных табл. 1 известный гальванический элемент Якоби.

Если бы в этом гальваническом элементе на медном электроде происходил процесс (7), а на цинковом (8), то стандартная свободная энергия процесса, совершаемого гальваническим элементом $\Delta\Phi^\circ_E$, определялась бы следующим образом:

$$\Delta\Phi^\circ_E = +108{,}3 + (-84{,}1) = 24{,}2 \text{ ккал / моль.}$$

Так как $\Delta\Phi_E$ в этом случае являлось бы положительной величиной, то проведение такого процесса в гальваническом элементе было бы возможно лишь при затрате работы.

Напротив, если в этом элементе на цинковом электроде происходит процесс (10), а именно:

$$[Zn^{++} + 2\omega]_{(s)} \rightleftarrows Zn^{++}_{(aq)} + 2\omega_{(id)},$$

а на медном электроде — процесс (11):

$$Cu^{++}_{(aq)} + 2\omega_{(id)} \rightleftarrows [Cu^{++} + 2\omega]_{(s)},$$

то согласно данным табл. 1

$$\Delta\Phi^\circ_E = -108{,}3 + 84{,}1 = -24{,}2 \text{ ккал / г-экв.}$$

т. е. процесс

$$Zn_{(s)} + Cu^{++}_{(aq)} \rightleftarrows Cu_{(s)} + Zn^{++}_{(aq)}, \tag{9}$$

должен протекать самопроизвольно и сопровождаться совершением максимальной полезной работы, равной 24,2 ккал/г-экв.

На основании экспериментального изучения данного гальванического элемента хорошо известно, что при работе этого элемента в условиях обратимости действительно происходит процесс, выражаемый уравнением (9), причем совершаемая при этом максимальная полезная работа (в виде электрической работы) равна 109,5 ккал/г-экв. Таким образом, вычисленные нами на основе неэлектрохимических экспериментальных данных величины свободных энергий электродных процессов и рассмотренный типичный пример работы гальванического элемента показывают следующее: 1) электродные процессы, выражаемые уравнением (7), могут происходить

лишь при затрате работы — увеличении свободной энергии системы; 2) источником этой энергии являются процессы, выражаемые уравнением (8); 3) процессы (8) являются также источником свободных энергий гальванических элементов; однако процесс (8) всегда протекает лишь одновременно с процессом (7); 4) на основании данных для свободных энергий электродных процессов можно предвидеть направление процесса, совершаемого гальваническим элементом.

В табл. 1 приведены результаты вычисления $\frac{\Delta \Phi_e^{\circ}}{z}$ для четырех металлических электродов. Вычисление свободных энергий электродных процессов для ряда других металлических и неметаллических электродов на основе определения и вычисления термодинамических (абсолютных) электродных потенциалов дано в следующем разделе настоящей статьи.

Определение и вычисление термодинамических (абсолютных) электродных потенциалов

Величины изменения свободной энергии и максимальной полезной работы связаны известным уравнением

$$\Delta \Phi = -A, \tag{10}$$

которое для электродного процесса может быть переписано так:

$$\Delta \Phi_e = -A_e, \tag{11}$$

где $\Delta \Phi_e$ — изменение свободной энергии системы при электродном процессе, A_e — максимальная полезная работа электродного процесса. Из (11) и (6) следует

$$\frac{A_e^{\circ}}{zF} = -({}_mV_l^{\circ} + \varphi). \tag{12}$$

Вычислим величину $\frac{A_e^{\circ}}{zF}$ по экспериментальным данным и сопоставим эту величину с электродными потенциалами. Указанные величины приведены в табл. 1. Из этой таблицы ясно, что для рассмотренных электродов, крайние относительные электродные потенциалы которых отличаются на 1,5 V, $\frac{A_e^{\circ}}{zF}$ отличается от соответствующих относительных электродных потенциалов на постоянную величину: $4{,}39 \pm 0{,}02$ V; следовательно, $\frac{A_e^{\circ}}{zF}$ представляет собою электродный потенциал.

Назовем эту величину термодинамическим электродным потенциалом и введем обозначение

$$e_a = \frac{A_e}{zF} = -({}_mV_l + \varphi). \tag{13}$$

Эта новая шкала электродных потенциалов имеет одну важную особенность — в этой шкале, в отличие от любой шкалы относительных электродных потенциалов, нулевой электродный потенциал имеет ясный физический смысл: из уравнения (13) следует, что термодинамический электродный потенциал равен нулю тогда, когда электродный процесс не сопровождается совершением работы ($A_e = 0$). Поэтому, по нашему мнению, термодина-

мический электродный потенциал можно назвать также абсолютным электродным потенциалом.

Следует, однако, учесть, что при определении электродного процесса возможен выбор фазы, в которую переходит электрон из металла [8]. В этом смысле ε_a нельзя рассматривать как абсолютную величину, не зависящую от определения электродного процесса. Однако, если введено определение электродного процесса (определена фаза, в которую выходит электрон из металла), то ε_a для данного электродного процесса является абсолютной величиной. В этом смысле, и только в этом смысле, ε_a является абсолютным электродным потенциалом.

Вместе с тем так называемый «абсолютный электродный потенциал», как его понимал 60 лет назад Оствальд и как его (с несущественными, второстепенными поправками) понимают в настоящее время некоторые электрохимики [4,14], вообще не является электродным потенциалом ни абсолютным, ни относительным, ибо величина скачка потенциала металл — раствор $_m\varphi_l$, с которой указанные авторы фактически отождествляют электродный потенциал, не имеет свойств электродного потенциала.

Ввиду того что термодинамические (абсолютные) электродные потенциалы отличаются от соответствующих относительных электродных потенциалов на постоянную величину, можно вычислить термодинамические электродные потенциалы, а следовательно, и свободные энергии электродных процессов (7) для любых электродов, относительные потенциалы которых известны.

Наиболее точны экспериментальные данные для $_mV_l^\circ$ в случае ртутного электрода $Hg_{(l)}$; $Hg_{2(aq)}^{++}$. В этом случае контактный потенциал $_mV_l^\circ$ известен с точностью $\pm 0{,}03$ V и измерен в атмосфере аргона, что соответствуют нашему определению электродного процесса. Работа выхода электрона из ртути определена с точностью $\pm 0{,}01$ V, причем экспериментальным путем доказано, что присутствие таких газов, как N_2, He, Ar, не влияет на эту величину. Следовательно, термодинамический (абсолютный) электродный потенциал указанного электрода в стандартных условиях ε_a° (Hg) определен с точностью $\pm 0{,}04$ V *.

В табл. 2 приведены величины стандартных термодинамических электродных потенциалов, вычисленные нами по уравнению

$$\varepsilon_a^\circ(x) = \varepsilon_a^\circ(\mathrm{Hg}) + [\varepsilon^\circ(x) - \varepsilon^\circ(\mathrm{Hg})], \tag{14}$$

где $\varepsilon^\circ(x)$ и ε°(Hg) — относительные электродные потенциалы тех же электродов. В той же таблице приведены величины свободных энергий электродных процессов (7).

Целесообразность введения термодинамической шкалы электродных потенциалов была впервые показана Е. Н. Гапоном [9, 10]. В работах Е. Н. Гапона впервые в основу термодинамического вычисления электродных потенциалов положен не процесс перехода иона из металла в раствор, а процесс аналогичный (7). Однако в одной из указанных работ Е. Н. Гапона [9] содержится противоречие, так как, по мнению Е. Н. Гапона, работа выхода электрона из металла якобы не входит в выражение теплового эффекта на электроде. В. А. Плесков и Б. В. Эршлер [14] ссылаются на это противоречие, как на одно из доказательств непонимания Е. Н. Гапоном смысла вычисленных им величин **. Следует указать, что

* При условии, что фотоэлектрическая работа выхода электрона равна максимальной работе этого процесса.

** В. А. Плесков и Б. В. Эршлер [14], обсуждая смысл вычисленных Е. Н. Гапоном термодинамических (абсолютных) электродных потенциалов, пришли к правильному выводу, что эти величины представляют собою сумму вольта-потенциала металл — раствор и работы выхода электрона из металла, и вычислили эти суммы

Таблица 2

Электродный процесс	Термодинамический электродный потенциал ε°_a вольт	Свободная энергия электродного процесса $\frac{\Delta\Phi e^\circ}{z}$ ккал/г-экв.	Электродный процесс	Термодинамический электродный потенциал ε°_a вольт	Свободная энергия электродного процесса $\frac{\Delta\Phi e^\circ}{z}$ ккал/г-экв.
$Li_{(s)} \rightleftarrows Li^+_{(aq)} + \omega_{(ig)}$	—1,45	33,4	$Cd \rightleftarrows Cd^{++}_{(aq)} + 2\omega_{(ig)}$	—4,01	92,4
$K_{(s)} \rightleftarrows K^+_{(aq)} + \omega_{(ig)}$	—1,49	34,3	$Sn_{(s)} \rightleftarrows Sn^{++}_{(aq)} + 2\omega_{(ig)}$	—4,27	98,4
$Rb_{(s)} \rightleftarrows Rb^+_{(aq)} + \omega_{(ig)}$	—1,49	34,3	$^1/_2H_{2(g)} \rightleftarrows H^+_{(aq)} + \omega_{(ig)}$	—4,41	101,7
$Cs_{(s)} \rightleftarrows Cs^+_{(aq)} + \omega_{(ig)}$	—1,49	34,3	$Cu_{(s)} \rightleftarrows Cu^{++}_{(aq)} + 2\omega_{(ig)}$	—4,75	109,5
$Ba_{(s)} \rightleftarrows Ba^{++}_{(aq)} + 2\omega_{(ig)}$	—1,49	34,3	$Cu_{(s)} \rightleftarrows Cu^+_{(aq)} + \omega_{(ig)}$	—4,93	113,7
$Sr_{(s)} \rightleftarrows Sr^{++}_{(aq)} + \omega_{(ig)}$	—1,52	35,0	$^1/_2J_{2(s)} \rightleftarrows J^-_{(aq)} + \omega_{(ig)}$	—4,95	114,1
$Ca_{(s)} \rightleftarrows Ca^{++}_{(aq)} + 2\omega_{(ig)}$	—1,57	36,2	$Hg_{(l)} \rightleftarrows Hg_2{}^{++}_{(aq)} + \omega_{(ig)}$	—5,21	120,1
$Na_{(s)} \rightleftarrows Na_{(aq)} + \omega_{(ig)}$	—1,70	39,2	$Ag_{(s)} \rightleftarrows Ag^+_{(aq)} + \omega_{(ig)}$	—5,21	120,1
$Al_{(s)} \rightleftarrows Al^{+++}_{(aq)} + 3\omega_{(ig)}$	—2,75	63,4	$^1/_2Br_{2(l)} \rightleftarrows Br^-_{(aq)} + \omega_{(ig)}$	—5,48	126,3
$Zn_{(s)} \rightleftarrows Zn^{++}_{(aq)} + 2\omega_{(ig)}$	—3,65	84,1	$^1/_2Cl_{2(g)} \rightleftarrows Cl^-_{(aq)} + \omega_{(ig)}$	—5,75	132,6
$Ga_{(s)} \rightleftarrows Ga^{+++}_{(aq)} + 3\omega_{(ig)}$	—3,89	89,7	$^1/_2F_{2(g)} \rightleftarrows F^-_{(aq)} + \omega_{(ig)}$	—7,26	167,4

во второй работе Е. Н. Гапона [10], опубликованной с учетом замечаний В. А. Кистяковского, уже нет этого противоречия.

Что касается точности вычисленных Е. Н. Гапоном термодинамических электродных потенциалов [10], то, как теперь ясно, эта точность недостаточна. Основными источниками ошибок являются: 1) неправильность использованных величин теплот гидратации ионов [8, 15]; 2) допущение, что энтропия гидратированного иона водорода равна нулю; 3) неправильность использованных величин энтропий кристаллических ионов [16]. Как теперь ясно, более точными величинами являются энтропии кристаллических ионов, вычисленные А. Ф. Капустинским и К. Б. Яцимирским [17]. Вследствие этого вычисленные Е. Н. Гапоном термодинамические электродные потенциалы, если исправить знак этих величин, отличаются на 0,5 V от величин ε°_a, вычисленных в настоящем сообщении.

Вычисление термодинамических (абсолютных) электродных потенциалов можно выполнить также на основе уравнения, выведенного во втором сообщении [8]

$$\varepsilon_\alpha = \mp \frac{\Delta\Phi_\sigma + \Delta\Phi_J + \Delta\Phi_H}{zF}, \qquad (15)$$

где $\Delta\Phi_\sigma$, $\Delta\Phi_J$ и $\Delta\Phi_H$ — свободные энергии сублимации металла, ионизации атомов металла и гидратации ионов (реальной гидратации). Величины $\Delta\Phi_H$ могут быть вычислены подобно тому, как Клейн и Ланге [12] вычислили реальные теплоты гидратации. Согласно (3),

$$\alpha_{il} = \frac{\Delta\Phi_H}{N} = {}_mV_l(\mp z\omega) + \alpha_{im}, \qquad (16)$$

для нескольких электродов. Однако вследствие отождествления в духе теории Нернста электродного процесса с процессом перехода ионов из металла в раствор, В. А. Плесков и Б. В. Эршлер не сумели понять, что вычисленные ими величины равны свободной энергии электродных процессов и являются поэтому термодинамическими (абсолютными) электродными потенциалами.

и так как

$$-N(\alpha_{im} + z\alpha_{\omega m}) = \Delta\Phi_\sigma + \Delta\Phi_J,$$

то

$$-\Delta\Phi_H = -{}_mV_l\,zF + \Delta\Phi_\sigma + \Delta\Phi_J + zN\alpha_{\omega m}. \quad (17)$$

Если мы подставим величину $\Delta\Phi_H$ согласно (17) в уравнение (15), то получим уравнение (13), уже использованное нами для вычисления термодинамических (абсолютных) электродных потенциалов. Очевидно, вычисление ε_a по уравнению (15) будет представлять интерес только тогда, когда величины $\Delta\Phi_H$ будут измерены или вычислены иным путем.

Некоторые особенности термодинамических электродных потенциалов

1) Для ε_a справедливо известное уравнение Нернста, устанавливающее логарифмическую зависимость между электродным потенциалом и концентрацией (активностью) ионов в растворе. Так как определение ε_a в настоящем сообщении и во втором сообщении [8] основано на уравнении (1) и на одном и том же определении электродного процесса, то для установления этой зависимости мы можем воспользоваться следующим уравнением второго сообщения:

$$\varepsilon_a = \frac{\mu_{il} - \mu_{im} + z\mu_{\omega m}}{zF} + (\psi_g^0 - \psi_l). \quad (18)$$

Легко убедиться, что из всех слагаемых правой части этого уравнения только химический потенциал иона в растворе является функцией концентрации (активности) иона в растворе. Поэтому из уравнения:

$$\mu_{il} = \overset{\circ}{\mu}_{il} - RT\ln a_i, \quad (19)$$

следует, что

$$\varepsilon_a = \overset{\circ}{\varepsilon}_a - \frac{RT}{zF}\ln a_i. \quad (20)$$

Этот же вывод мы должны сделать и на основе уравнения (13). Известно, что

$${}_mV_l = {}_mV_l^0 + \frac{RT}{zF}\ln a_i. \quad (21)$$

Следовательно

$$\varepsilon_a = -({}_m\overset{\circ}{V}_l + \varphi) + \frac{RT}{zF}\ln a_i = \varepsilon_a^0 - \frac{RT}{zF}\ln a_i. \quad (22)$$

2) Согласно (13) и (21), э.д.с. гальванического элемента, состоящего из двух электродов, металлические фазы которых идентичны:

$$E = {}_mV_{l\,\mathrm{II}} - {}_mV_{l\mathrm{I}} = \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{i\,\mathrm{I}}}{a_{i\,\mathrm{II}}}, \quad (23)$$

где $a_{i\mathrm{I}}$ и $a_{i\mathrm{II}}$ — активности ионов в растворах. Уравнение (23) представляет собою известное уравнение концентрационного элемента.

3) Для обратимого гальванического элемента, состоящего из двух «металлических электродов», точнее, из двух электродов, имеющих металлические фазы, и двух растворов, причем контактный потенциал между растворами элиминирован

$$E = \varepsilon_{a\mathrm{I}} - \varepsilon_{a\mathrm{II}} = -({}_{m\mathrm{I}}V_{l\mathrm{I}} + \varphi_{\mathrm{I}}) + ({}_{m\mathrm{II}}V_{l\mathrm{II}} + \varphi_{\mathrm{II}}) =$$
$$= {}_{l\,\mathrm{I}}V_{m\mathrm{I}} + {}_{m\mathrm{I}}V_{m\mathrm{II}} + {}_{m\mathrm{II}}V_{l\mathrm{II}}, \quad (24)$$

ибо контактный потенциал между двумя металлами

$$_{m\mathrm{I}}V_{m\,\mathrm{II}} = \frac{\omega\varphi_{\mathrm{II}} - \omega\varphi_{\mathrm{I}}}{\omega}.$$

Уравнение (24) подтверждается экспериментальными данными [12,18].

4) В том случае, когда $_mV_l = 0$

$$\varepsilon_a = -\varphi = -\frac{\alpha_{\omega m}}{\omega}, \tag{25}$$

т. е. электродный потенциал приобретает свойства работы выхода электрона из металла, отнесенной к заряду электрона.

5) Весьма давно известно, что между рядом контактных потенциалов (ряд Вольта) и рядом напряжений наблюдается некоторый параллелизм. Если мы обозначим через $(\overset{\circ}{\varepsilon}_a)_0$ термодинамический (абсолютный) электродный потенциал металлического электрода, выбранного в качестве условного нулевого электрода, то относительный электродный потенциал любого другого металлического электрода

$$\overset{\circ}{\varepsilon}_x = (\overset{\circ}{\varepsilon}_a)_x - (\overset{\circ}{\varepsilon}_a)_0 = -({}_{mx}V_{lx} + \varphi_x) + ({}_{m0}V_{l0} + \varphi_0).$$

Так как

$$\varphi_0 - \varphi_x = {}_xV_0,$$

где $_xV_0$ — контактный потенциал между данным металлом и металлом, являющимся одной из фаз «нулевого» электрода, то

$$\overset{\circ}{\varepsilon}_x = {}_xV_0 + [{}_{m0}\overset{\circ}{V}_{l0} - {}_{mx}\overset{\circ}{V}_{lx}]. \tag{26}$$

Из уравнения (26) ясно, что параллелизм между $\overset{\circ}{\varepsilon}_x$ и $_xV_0$, т. е. между рядом напряжений и рядом контактных потенциалов, будет наблюдаться в том случае, если величина $_{m0}\overset{\circ}{V}_{l0} - {}_{mx}\overset{\circ}{V}_{lx}$ остается постоянной. В табл. 3 нами сопоставлены данные, из которых ясно, в какой мере и почему наблюдается этот параллелизм.

6) Многими авторами отмечен параллелизм между рядом напряжений (ε°) и работами выхода электронов из металлов (φ). Из экспериментальных данных для $\overset{\circ}{\varepsilon}_a$, $_m\overset{\circ}{V}_l$ и φ (табл. 3) и уравнения

$$\overset{\circ}{\varepsilon}_x = (\overset{\circ}{\varepsilon}_a)_x - (\overset{\circ}{\varepsilon}_a)_0 = -\varphi - [{}_m\overset{\circ}{V}_l + (\overset{\circ}{\varepsilon}_a)_0], \tag{27}$$

ясно, что указанный параллелизм обусловлен относительно большой величиной φ — обычно φ в несколько раз больше $_m\overset{\circ}{V}_l$. Естественно, с другой стороны, что параллелизм этот является несовершенным, так как величина $_m\overset{\circ}{V}_l$ в некоторых случаях сравнима с φ, а зависимость $_m\overset{\circ}{V}_l$ и φ от атомного номера элемента, из которого состоит металлическая фаза, имеет различный характер.

7) Уравнение (13) даст возможность вычислить абсолютные электродные потенциалы электродов, одной из фаз которых является неводный раствор, расплав или твердый электролит. Покажем это на одном примере. По данным Ланге [18] контактный потенциал между твердым серебром и твердым AgCl равен (—0,19) V. Следовательно,

$$\varepsilon_a = (-0{,}19 + 4{,}44) = -4{,}25\ \mathrm{V}.$$

Эта величина отличается от $\overset{\circ}{\varepsilon}_a$ серебряного электрода на 0,96 V.

Таблица 3

Электрод	$-\overset{\circ}{\varepsilon}_a$	mV_l°	φ	ε_x°	xV_o	$moV_{lo} - mxV_{lx}$
$Li_{(s)} \rightleftarrows Li^{+}_{(aq)} + \omega_{(ig)}$	1,45	+0,03	1,42	3,75	3,10	0,66
$Al_{(s)} \rightleftarrows Al^{+++}_{(aq)} + 3\omega_{(ig)}$	2,75	—0,58	3,33	2,46	1,19	0,27
$Zn_{(s)} \rightleftarrows Zn^{++}_{(aq)} + 2\omega_{(ig)}$	3,65	—0,01	3,66	1,56	0,86	0,70
$Cd_{(s)} \rightleftarrows Cd^{++}_{(aq)} + 2\omega_{(ig)}$	4,01	—0,08	4,09	1,20	0,43	0,77
$Sn_{(s)} \rightleftarrows Sn^{++}_{(aq)} + 2\omega_{(ig)}$	4,27	+0,27	4,00	0,94	0,52	0,42
$Cu_{(s)} \rightleftarrows Cu^{++}_{(aq)} + 2\omega_{(ig)}$	4,75	+0,24	4,46	0,46	0,06	0,45
$Cu_{(s)} \rightleftarrows Cu^{+}_{(a}$ [illegible] ω	4,93	+0,37	4,46	0,28	0,06	0,32
$Hg_{(l)} \rightleftarrows {}^1/_2 Hg_{2(aq)}^{++} + \omega_{(gi)}$	5,21	+0,69	4,52	0,00	0,00	0,00

Следует иметь в виду, что подобные расчеты только тогда являются точными, когда электродный процесс можно рассматривать как термодинамически обратимый.

Выводы

1. Вычислены свободные энергии ряда электродных процессов.
2. Вычислены термодинамические (абсолютные) электродные потенциалы ряда электродов в стандартных условиях.
3. Показано, что результаты этих термодинамических вычислений и выводы из них находятся в согласии с экспериментальными фактами, с известными в настоящее время особенностями электродных потенциалов и э.д.с. обратимых гальванических элементов.

Поступила
19. III. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, **22**, 1397, 1948.
2. В. А. Плесков, Журн. физ. химии, **23**, 104, 1949.
3. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, **24**, 254, 1950.
4. В. А. Плесков, Журн. физ. химии, **24**, 379, 1950.
5. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, **24**, 1511, 1950.
6. E. Lange, Handbuch d. Experimentalphysik, B. XII, 2,365, 1933.
7. Э. Гугенгейм, Современная термодинамика, Госхимиздат, 1941.
8. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, **25**, 854, 1951.
9. Е. Н. Гапон, Журн. физ. химии, **20**, 1209, 1946.
10. Е. Н. Гапон, ДАН СССР, **56**, 7, 707, 1947.
11. А. Юз и Л. Дюбридж, Фотоэлектрические явления, ОНТИ, 195, 1936.
12. O. Klein u. E. Lange, Z. Elektrochem., **43**, 570, 1937.
13. H. B. Michaelson, J. Appl. Physics, **21**, 536, 1950.
14. В. А. Плесков и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, **23**, 101, 1949.
15. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, **23**, 723, 1949.
16. Е. Н. Гапон, Журн. физ. химии, **20**, 941, 1946; **21**, 759, 1947.
17. А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский, Журн. физ. химии, **22**, 1271, 1948.
18. E. Lange, Phys. Zs., **44**, 249, 1943.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ *о*-ИОДБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Т. Л. Хоцянова и Ю. Т. Стручков

Исследование кристаллической структуры *о*-иодбензойной кислоты было предпринято нами прежде всего с целью изучения стерических препятствий между находящимися в орто-положении атомом иода и карбоксильной группой.

Кристаллы *о*-иодбензойной кислоты исследовались и ранее, причем были определены размеры элементарной ячейки, пространственная группа и методом проб были найдены приблизительные координаты атома иода [1]. Кристаллы *о*-иодбензойной кислоты, полученные из раствора в этилацетате, представляют собой прозрачные, бесцветные, вытянутые вдоль оси *c* пластинки длиной 2—3 мм и поперечным сечением около $0{,}5 \times 0{,}1$ мм. Периоды идентичности вдоль основных направлений, определенные при помощи рентгенограмм качания, имеют следующие значения:

$a = 11{,}30 \pm 0{,}03$ Å, Другие параметры таковы:

$b = 15{,}12 \pm 0{,}06$ Å, $V = 741$ Å^3; $d_{изм} = 2{,}249$ [2];

$c = 4{,}37 \pm 0{,}01$ Å, $Z = 4\,(4{,}06)$; $d_{выч} = 2{,}221$;

$\beta \doteq 90° \pm 0°{,}30'$; $\mu_{выч} = 89{,}9$ см$^{-1}$ (λ Cu — K_α).

Систематические погашения наблюдаются в классе отражений *hol* при $h \neq 2n$ и в классе *oko* при $k \neq 2n$, что однозначно определяет пространственную группу $P2_1/a\,(C_{2h}^5)$.

Рентгенографическое исследование проводилось на медном излучении. Интенсивности отражений оценивались при помощи шкал почернений по рентгенограмме КФОР (камера фотографирования обратной решетки производства НИИ МГУ). При пересчете значений интенсивностей в структурные факторы учитывался только геометрический фактор. Фактор поглощения во внимание не принимался.

Рентгенограмма КФОР, снятая при вращении кристалла вокруг оси *c* и представляющая собой изображение нулевой плоскости обратной решетки a^*b^*, содержит 110 отражений типа *hko*, интенсивности которых послужили материалом для построения соответствующей проекции F^2-ряда. Такая проекция описывается плоской группой C_{2v}^{I} и при наличии в общем положении одного атома обладает следующими максимумами:

«Веса»	Координаты
$2Z_r^2$	$2x_r + {}^1/_2,\ {}^1/_2;\ {}^1/_2,\ 2y_r + {}^1/_2$
Z_r^2	$2x_r;\ 2y_r$

Для данной структуры наиболее высокие максимумы этого типа соответствуют межатомным векторам J — J. Построенный ряд действительно выявил три выдающихся по высоте максимума. Точное значение координат максимумов определялось путем интерполирования, причем функция вблизи максимумов аппроксимировалась квадратичной параболой. Усреднение полученных значений приводит к координатам:

$$x_J = 0{,}137 \pm 0{,}001;$$
$$y_J = 0{,}077 \pm 0{,}004.$$

На основании этих координат и согласно формуле, соответствующей нашему случаю плоской группы F-ряда (C_{2v}^{II}),

$$F_{hk0} = 2\sum_i f_i \left\{\cos 2\pi(hx_i + ky_i) + \cos 2\pi\left(hx_i - ky_i + \frac{h+k}{2}\right)\right\}$$

или

$$F_{hk0} = 4\sum_i f_i \begin{cases} \cos 2\pi hx_i \cdot \cos 2\pi ky_i & \text{при} \quad h+k=2n, \\ -\sin 2\pi hx_i \cdot \sin 2\pi ky_i & \text{при} \quad h+k \neq 2n, \end{cases}$$

были рассчитаны знаки структурных амплитуд F_{hk0} и построена проекция электронной плотности на грань ab. Число F_{hk0}, использованных для построения этого ряда, также равнялось 110, т. е. были учтены все отражения измеримой интенсивности. Координаты атома иода из проекции F-ряда:

$$x_J = 0{,}139 \pm 0{,}000; \quad y_J = 0{,}0784 \pm 0{,}0005.$$

Приводимая нами всюду точность является точностью интерполирования. Максимумы, соответствующие легким атомам, не выявились. Последнее обстоятельство объясняется, вероятно, неучетом легких атомов при определении знаков F_{hk0}, а также обрывом ряда.

Выводы

1. По рентгенограммам качания и камеры для фотографирования обратной решетки определены параметры элементарной ячейки и пространственная группа: $a = 11{,}30$; $b = 15{,}12$; $c = 4{,}37$ Å; $\beta = 90°$; $Z = 4$; пространственная группа $C_{2h}^5 - P2_1/a$.

2. Построением проекций F^2- и F-ряда на грань ab определены координаты атома иода: $x = 0{,}139$; $y = 0{,}0784$.

Академия Наук СССР
Институт органической химии.
Москва

Поступила
19.III.1951.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. P. Klug, Journ. Am. Chem. Soc., 55, 1430, 1933.
2. Steinmetz, Z. Krist., 53, 467, 1906.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИОДИДА ДИФЕНИЛИОДОНИЯ

Т. Л. Хоцянова и Ю. Т. Стручков

Стереохимия иода, в особенности в органических соединениях, является сравнительно малоизученной областью структурной химии. Отсутствуют, например, достоверные данные о межатомных расстояниях J — C, J — Cl (в JCl_3) и т. д., и о валентных углах трех- и пятивалентного атома иода. Кроме того, расшифровка структуры кристаллов иодсодержащих соединений представляет и кристаллохимический интерес. Несомненный интерес представляет выяснение строения иодониевых R_2JX соединений (валентные углы атома J; характер связи J — X и др.). Ниже публикуются результаты исследования иодида дифенилиодония.

Иодид дифенилиодония $(C_6H_5)_2J — J$ плохо растворим в холодных и лучше в горячих воде и спирте. При кристаллизации из этих растворителей получаются тонкие иглы желтоватого цвета. При наблюдении между скрещенными николями погасания происходят симметрично по отношению к оси иглы. Отчетливо выражены только грани зоны, ось которой совпадает с осью иглы (ось b), однако качество этих граней невысоко. Результаты гониометрических измерений таковы:

№ грани	$\varphi \pm 1°$	Символ
1	0°	a (100)
2	79°	c (001)
3	127°	m $(10\bar{1})$
4	180°	a (100)
5	259°	c (001)
6	307°	m $(10\bar{1})$

Все рентгеновское исследование проведено на медном излучении. Параметр по оси b определен по рентгенограмме качания; для определения пространственной группы, параметров по осям a и c и моноклинного угла использовались две рентгенограммы, снятые на камере фотографирования обратной решетки (первая и вторая слоевые линии при вращении вокруг оси b). Качество всех рентгенограмм оказалось вполне хорошим. Кристаллы относятся к пространственной группе C_{2h}^6 $(C\,2/c)$, что установлено по систематическим погашениям отражений типа hkl при $h + k \neq 2n$, и типа hol при $h \neq 2n$ и $l \neq 2n$. По погашениям от выбранной нами группы не отличается группа $Cc\,(C_s^4)$. Однако они отличаются числом и соотношением высот максимумов в проекции F^2-ряда на грань ac; кроме того, группа C_{2h}^6 относится к числу плотнейших [1] и, следовательно, должна быть предпочтена. Все это подтверждает правильность сделанного выбора.

Параметры элементарной ячейки таковы:

$$a = 22{,}08 \pm 0{,}10; \quad b = 6{,}27 \pm 0{,}04; \quad c = 20{,}42 \pm 0{,}08\ \text{Å}; \quad \beta = 101° \pm 1°.$$

Объем элементарной ячейки $V = 2776$ Å^3; молекулярный вес $M = 408$; число молекул в ячейке $Z = 8$: рентгенографическая плотность $d_{\text{рентг.}} =$

$= 1{,}95$; собственный объем молекулы $V_0 = 212$ Å^3; коэффициент упаковки $k = 0{,}613$; коэффициент поглощения $\mu = 384$ см$^{-1}$ (λ Cu — K_α) и 25,3 см$^{-1}$ (Mo — K_α). Число молекул в ячейке показывает, что они находятся в общем положении.

По рентгенограмме КФОР были оценены (при помощи шкал почернений) интенсивности отражений типа hol. При пересчете интенсивностей в структурные факторы F^2 фактор поглощения не учитывался; влияние

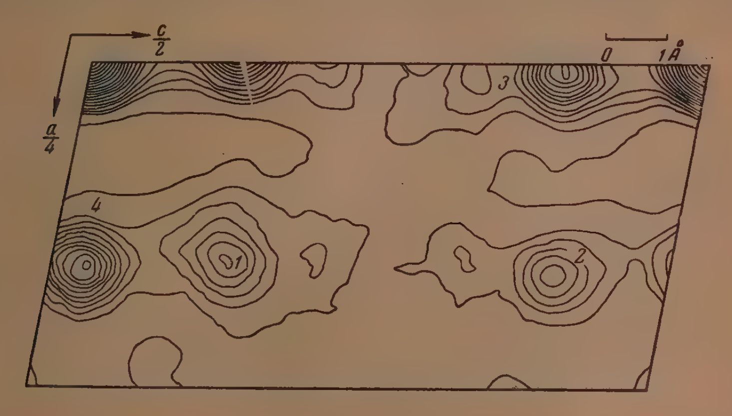


Рис. 1. Диаграмма F^2_{hol}-ряда. Обозначение максимумов в соответствии с текстом

его было сведено к минимуму съемкой самых мелких кристаллов. Интенсивности определены со средней точностью 25%; неучет фактора поглощения вносит, естественно, значительно бо́льшую ошибку в F^2; однако пренебрежение им, как правило, оказывается допустимым [2].

Форма ячейки («сплюснутость» по оси b) делает наиболее целесообразным (в качестве первого шага исследования) построение проекции ряда межатомных векторов на грань ac. Ряд строился, естественно, для уменьшенной ячейки ($a' = {}^1/_2\, a$); ($c' = {}^1/_2\, c$). По симметрии он относится к плоской группе C_2^{I} и обладает при наличии в общем положении двух атомов следующими максимумами:

Вес максимума	Координаты максимума
Z_1^2	$2x_1,\ 2z_1$
Z_2^2	$2x_2,\ 2z_2$
$2Z_1Z_2$	$x_1 - x_2,\ z_1 - z_2$
$2Z_1Z_2$	$x_1 + x_2,\ z_1 + z_2$

Полученный ряд показан на рис. 1. Как и следовало ожидать, он содержит лишь четыре отчетливых максимума, соответствующих межатомным векторам J — J: два из них примерно вдвое сильнее двух других. Определение координат максимумов интерполяционным методом [3] привело к следующим значениям координат атомов иода $x_1 = 0{,}151 \pm 0{,}001$; $z_1 = 0{,}145 \pm 0{,}001$; $x_2 = 0{,}166 \pm 0{,}003$; $z_2 = 0{,}907 \pm 0{,}003$. Координаты указаны в осях a' и c'; приведенная точность означает точность интерполирования.

Найденные координаты атомов иода послужили для определения знаков структурных амплитуд, т. е. для построения проекции ряда электронной плотности на грань ac. В ряд были включены все экспериментально

обнаруженные отражения. Этот ряд также строился для уменьшенной ячейки; симметрия его та же, что и у F^2-ряда. К сожалению, и в этом ряде выявились только атомы иода (рис. 2); координаты их оказались следующими: $x_1 = 0{,}150 \pm 0{,}002$; $z_1 = 0{,}145 \pm 0{,}002$; $x_2 = 0{,}166 \pm 0{,}002$; $z_2 = 0{,}909 \pm 0{,}02$.

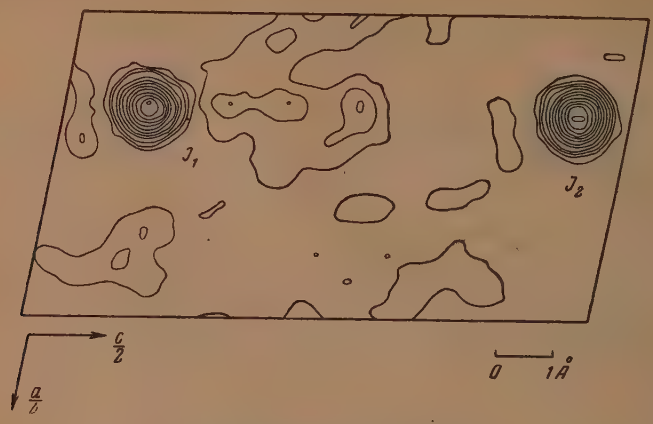


Рис. 2. Диаграмма F_{h0l}-ряда

Были сопоставлены опытные и рассчитанные значения структурных амплитуд в абсолютных единицах. При расчете, естественно, учитывались только атомы иода. Наилучшее совпадение расчета с опытом было достигнуто при введении в табличную f-кривую температурной поправки $e^{-B\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)^2}$ с $B = 3\text{Å}^2$. Интересно отметить, что и для других исследовавшихся нами иодсодержащих органических соединений (иодоформа и тетраиодэтилена) коэффициент B имеет примерно это же значение. Значение $\frac{\Sigma|F_{изм} - F_{выч}|}{\Sigma|F_{выч}|}$ равно 0,35; отдельные резкие расхождения обусловлены неучетом атомов углерода.

Практически полное совпадение результатов F^2- и F-ряда неудивительно, так как атомы иода определяют знаки подавляющего большинства структурных амплитуд. Определение знака можно считать наверное правильным, если оба атома иода дают слагаемые с одинаковыми знаками. Поэтому нами была построена еще одна проекция F-ряда с учетом только тех структурных амплитуд, в которые оба атома иода вносят слагаемые одного знака. Построенный таким способом ряд выявил все же только атомы J. Координаты по данным этого ряда имеют следующие значения: $x_1 = 0{,}151 \pm 0{,}002$; $z_1 = 0{,}145 \pm 0{,}002$; $x_2 = 0{,}167 \pm 0{,}002$; $z_2 = 0{,}907 \pm \pm 0{,}002$.

Выводы

Проведено рентгенографическое исследование кристаллов иодида дифенилиодония.

Определены пространственная группа, параметры элементарной ячейки и расположение атомов иода в проекции на грань базиса.

Академия Наук СССР
Институт органической химии
Москва

Поступила
28. III. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Китайгородский, ДАН, 58, 81, 1947.
2. А. И. Китайгородский, Журн. физ. химии, 24, 397, 1950.
3. А. И. Китайгородский, Журн. техн. физики, 17, 1003, 1947.

РАСТВОРЕНИЕ И АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА ДИСПЕРСНЫМИ ПЛАТИНО-ПАЛЛАДИЕВЫМИ СПЛАВАМИ

А. И. Стеценко и И. П. Твердовский

Растворение водорода в платино-палладиевых сплавах изучалось лишь при высоких температурах и только для случая компактных сплавов. По данным Сивертса, Юриша и Метца [1], в интервале температур 138—822°C и давлений 152—760 мм рт. ст. с увеличением содержания Pt в сплавах до 36 ат. % растворимость H_2 падает, и в сплавах с бо́льшим содержанием Pt водород практически не растворяется.

Из измерений при высокой температуре трудно сделать какие-либо заключения об образовании фаз при растворении H_2 в Pt-Pd-сплавах, так как характерные для системы Pd-H_2 α- и β-фазы (с меньшим и бо́льшим содержанием H_2 соответственно) устойчивы лишь в определенном интервале температур. Поэтому особенный интерес представляет измерение изотерм поглощения водорода в сплавах при комнатной температуре. При комнатной температуре было наблюдено лишь Тамманом и Рохa [2] резкое уменьшение растворимости H_2 при атмосферном давлении в Pt-Pd сплавах, содержащих более 24—26 ат. % Pt.

Изучение сорбции водорода дисперсными платино-палладиевыми сплавами имеет большое значение для теории и практики катализа: оба металла являются хорошими катализаторами в реакциях де- и гидрогенизации [3], а использование сплавов различного состава дает возможность в широких пределах менять соотношения между растворением и адсорбцией водорода. Параллельное определение сорбции и каталитической активности сплавов позволяет провести сопоставление между состоянием поглощенного водорода и каталитической активностью сплава.

Методика измерений

Снятие изотерм сорбции водорода на дисперсных платино-палладиевых сплавах проводилось по методу кривых заряжения, разработанному А. И. Шлыгиным и А. Н. Фрумкиным [4]. Этот метод обладает особым преимуществом при изучении процессов растворения и адсорбции H_2 дисперсными Pt-Pd-сплавами. Можно было ожидать в этом случае, что измерение кривых заряжения в различных электролитах позволит разделить процессы растворения и адсорбции водорода, так как растворение не зависит, а адсорбция зависит от природы электролита.

Опыты проводились в приборе, изображенном на рис. 1. Для устранения деполяризующего действия растворенных в электролите газов поляризация исследуемого электрода *А* производилась в полностью заполненной электролитом ячейке *Б*, объем которой был равен 2 мл. В сосуде *В* раствор предварительно насыщался водородом и одновременно катодно отполяризовывался через электроды *Г* и *Д*. Затем током H_2 раствор передавливался в ячейку *Б* и сосуд *Е*, содержащий водородный электрод *Ж* в том же растворе; далее исследуемый и водородный электроды насыщались до установления обратимого водородного потенциала. После этого ячейка *Б* полностью заполнялась электролитом, движением шлифа *З* на ртутном затворе выгонялись пузыри H_2 и исследуемый электрод *А* подвергался анодной поляризации через вспомогательный электрод *Д*. Все шлифы заливались бидестиллатом. Прибор помещался в термостат, температура которого регулировалась с точностью до $\pm$ 0,2°C. Все измерения, за исключением особо оговоренных случаев, были проведены при 20°C. Измерение потенциалов электрода производилось по потенциометрической схеме с точностью до $\pm$0,5 mV. Электролитический водород подвергался очистке от следов O_2 пропусканием его через печь с платинированным асбестом. Химически чистые H_2SO_4 и HBr дважды перегонялись; KOH очищался электролизом через амальгаму калия, которая затем разлагалась бидестиллатом. Электроды

перед чернением обезжиривались теплой хромовой смесью, промывались бидестиллатом, несколько минут протравливались в горячей царской водке и вновь многократно промывались бидестиллатом.

Дисперсные сплавы Pd и Pt получались путем совместного катодного осаждения этих металлов из ванн, составленных смешением различных объемов растворов хлористого палладия и хлорной платины известной концентрации. Общая концентрация солей $PdCl_2 - PtCl_4$ равна 1 г на 100 мл. Электролиз производился в плоской ванне с двумя анодами; плотность тока при осаждении 6—8 mA/см². В этих условиях получались плотные дисперсные черни. Осаждение велось каждый раз из свежеприготовленной ванны. После чернения электрод катодно поляризовался в 1 *N* H_2SO_4 для удаления следов хлора.

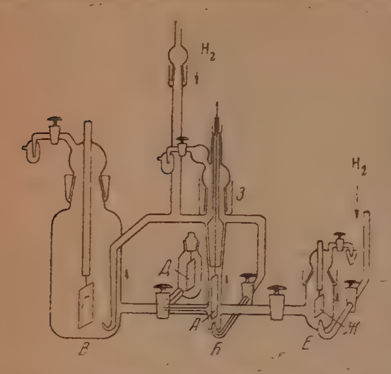


Рис. 1. Прибор для измерения кривых заряжения

Для анализа осадок после снятия кривой заряжения растворялся в царской водке и количество Pt в нем определялось по методу Гиллебранда [5] осаждением диметилглиоксимом в окислительной среде и при охлаждении (для большей полноты отделения). Количество Pt принималось равным разности веса осадка и содержания Pd в нем. Состав осадка в пределах 2—3% совпадал с исходным составом ванны.

Образование сплавов при совместном осаждении Pd и Pt доказано рентгенографически измерением параметров решетки осадков различного состава *. Съемки производились в камере Дебая диаметром 143 мм в целях улавливания линий, соответствующих углам отражения 0—45°. Перед снятием дебаеграмм осадки для удаления поглощенного H_2 анодно поляризовались до потенциала 0,4—0,5 V. Результаты измерения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость параметра решетки осадка от его состава

Ат. % Pt	Параметр решетки в Å
0	3,884
12	3,887
27	3,896
56	3,903
100	3,917

Из табл. 1 видно, что с увеличением содержания Pt параметр решетки осадков возрастает приблизительно по линейному закону; это свидетельствует об образовании непрерывного ряда твердых растворов Pd и Pt при совместном осаждении их из общей ванны. Получение сплавов при одновременном разряде ионов палладия и платины объясняется близкими значениями потенциалов выделения этих металлов, а совпадение состава осадка с составом ванны объясняется, повидимому, близостью коэффициентов диффузии ионов.

Результаты измерений и их обсуждение

Кривые заряжения Pt-Pd-сплавов при температуре +20°С

Нами были сняты кривые заряжения ряда Pt-Pd-сплавов с различным количеством Pt.

На рис. 2, 3 и 4 приведены кривые заряжения Pd и сплавов, содержащих 5,12 и 27 ат.% Pt в различных электролитах**. На оси абсцисс отложено количество электричества Q в кулонах, на оси ординат — потенциал электрода φ в вольтах относительно водородного электрода в том же растворе. Сплошные линии — анодные кривые, пунктирные — катод-

---

* Измерения проведены Ю. Д. Кондрашевым, которому мы выражаем свою благодарность.

** Состав сплава везде выражен ат.%. Pt.

ные. На рисунках указано количество осажденного сплава в граммах. Плотность поляризующего тока — $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ А/см² видимой поверхности электрода.

Близкий ход анодных и катодных кривых и устойчивость потенцила по выключении тока свидетельствуют об обратимости процесса.

Для стабилизации поверхности электрода перед измерением кривых заряжения в различных электролитах снималась тренировочная кривая (рис. 3 и 4 — кривая *1*). После снятия тренировочной кривой измерялись последовательно на том же электроде кривые заряжения в различных электролитах. На рис. 2 и 3 показаны также кривые заряжения в 1 *N* H_2SO_4 нескольких электродов того же состава, но с различным количеством черни для проверки воспроизводимости измерений.

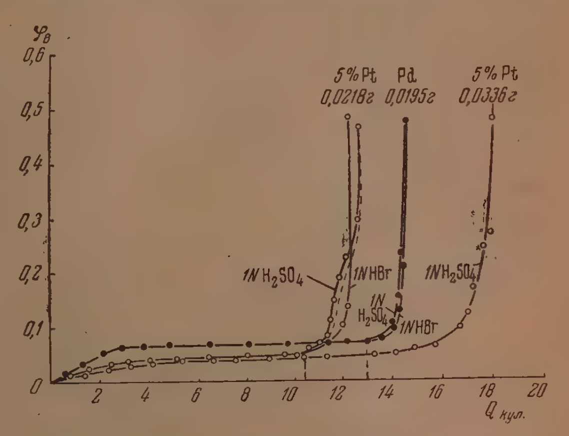


Рис. 2. Кривые заряжения Pd и сплава с 5% Pt в различных электролитах

Кривая заряжения Pd-электрода в 1 *N* H_2SO_4 хорошо совпадает с измерениями А.И. Федоровой [6] и состоит из начального линейного участка, на всем протяжении которого происходит удаление H_2 из β-фазы, и горизонтальной области, соответствующей $\beta \rightarrow \alpha$ превращению. Из рис. 2 видно, что кривая заряжения Pd-электрода почти на всем своем протяжении не зависит от природы электролита. Это может быть объяснено тем, что на объемный процесс растворения H_2 в Pd не влияют изменения в поверхностном слое, происходящие при замене одного электролита другим.

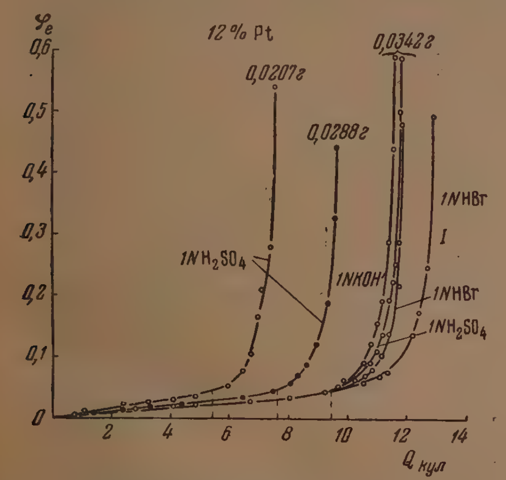


Рис. 3. Кривые заряжения сплава с 12% Pt в различных электролитах

Иначе ведет себя платинированная платина, которая преимущественно адсорбирует H_2. А. И. Шлыгиным и А. Н. Фрумкиным [4] было найдено, что наклон кривой заряжения Pt-электрода, связанный с прочностью связи адсорбированного водорода, различен в 1 *N* HBr, 1 *N* H_2SO_4 и 1 *N* NaOH. Замена ионов SO_4'' специфически адсорбированными ионами Br′ вызывает уменьшение прочности связи, а увеличение отрицательного заряда поверхности в щелочи приводит к упрочнению связи между адсорбированным диполем и металлом.

Из приведенных рисунков видно, что кривые заряжения сплавов, содержащих 5—27% Pt в 1 *N* HBr, 1 *N* H_2SO_4 и 1 *N* KOH, на некотором участке совпадают друг с другом в пределах нескольких милливольт

(рис. 2, 3, 4, часть кривой до вертикального пунктира). В 1 N HBr и в 1 N H_2SO_4 совпадение соблюдается с точностью 1—2 mV, в 1 N KOH в пределах 3 — 4 mV из-за большого перенапряжения в щелочи. Начиная с определенного потенциала, наблюдается расхождение кривых в различных электролитах, которое тем заметнее, чем больше содержание Pt в сплавах.

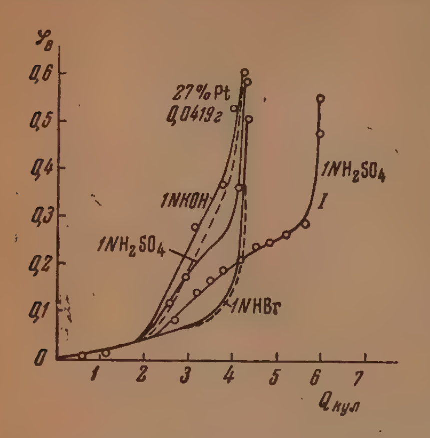


Рис. 4. Кривые заряжения сплава с 27% Pt в различных электролитах

На основании этих фактов было принято, что на участке кривых заряжения сплавов, не зависящем от природы электролита, происходит удаление растворенного, а на зависящем — ионизация адсорбированного водорода. Это допущение дало возможность разделить растворение от адсорбции и вычислить растворимость H_2 в сплавах. Величина потенциала, при котором начинается расхождение кривых заряжения в различных электролитах, условно названа потенциалом конца растворения и обозначена через $\varphi_{x=0}$, где x — растворимость водорода в г-атомах на г-атом сплава.

Для количественного сопоставления были использованы кривые, рассчитанные на одно и то же число г-атомов слава.

На рис. 5 нанесены анодные кривые заряжения палладированного электрода и электродов, содержащих 3—27% Pt в 1 N H_2SO_4. По оси абсцисс отложено количество электричества в кулонах, рассчитанное на 10^{-4} г-ат. сплава. Цифры на кривых обозначают ат. % Pt в сплаве. Пунктиром на кривых показаны принятые потенциалы конца растворения $\varphi_{x=0}$ для электродов различных составов. Положение $\varphi_{x=0}$ устанавливалось по расхождению кривых заряжения в различных электролитах, за исключением электродов, содержащих 3 и 9% Pt, для которых $\varphi_{x=0}$ определялось с меньшей точностью по точке перегиба между абсорбционными и адсорбционными участками кривой.

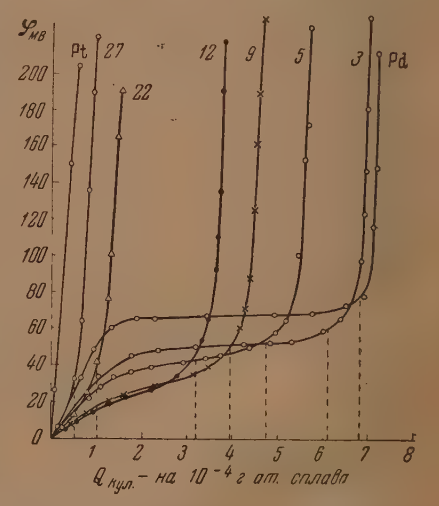


Рис. 5. Кривые заряжения Pd, Pt и сплавов, содержащих 3—27% Pt в 1 N H_2SO_4

Для сравнения на рис. 5 приведена кривая Pt-электрода. Адсорбция водорода дисперсной платиной лишь в 15 раз меньше растворимости H_2 в палладии, в то время как в компактной платине водород по литературным данным [7] растворяется в тысячу раз хуже, чем в палладии. Из рассмотрения кривых рис. 5 видно, что увеличение содержания платины в сплаве приводит к следующим закономерностям:

1) Длина кривых заряжения и связанное с ней количество поглощенного водорода резко уменьшаются.

2) Коренным образом изменяется форма кривых заряжения — горизонтальный участок, характерный для двухфазной области кривой паллади-

рованного электрода, сокращается, и потенциал сплавов, содержащих более 5% Pt, уже на всем протяжении кривой зависит от количества электричества.

3) Увеличение наклона кривой в двухфазной области сопровождается уменьшением наклона в области β-фазы, что также приводит к исчезновению разделения кривой на фазовые участки.

4) Кривые заряжения сплавов располагаются ниже кривой заряжения палладированного электрода. На кривых сплавов, содержащих $<5\%$ Pt, потенциал фазового перехода понижен. Такое смещение кривых указывает на падение прочности связи растворенного водорода в сплавах по сравнению с чистым палладием.

5) Наряду с падением растворимости растет относительная величина адсорбции водорода: так, количество адсорбированного водорода для сплава с 5% Pt составляет 17% от общей сорбции, а для сплава с 27% Pt — уже 63%.

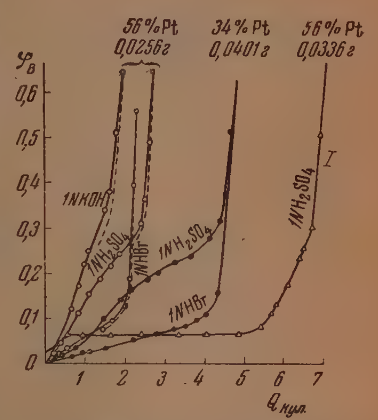


Рис. 6. Кривые заряжения электродов с 34 и 56% Pt в различных электролитах

На рис. 6. приведены кривые заряжения сплавов с 34 и 56% Pt в различных электролитах, а на рис. 7 — кривые заряжения сплавов, содержащих 37—83% Pt в 1 N H_2SO_4. На кривых заряжения сплавов с 34 и 56% Pt уже нет участка, не зависящего от природы электролита. При замене электролита кривые этих сплавов смещаются так же, как и кривые заряжения Pt-электрода. Кривые заряжения сплавов, содержащих 37—83% Pt в 1 N H_2SO_4, имеют характерную форму кривой платинированного электрода, показанной также на рис. 7, и состоят из линейного адсорбционного участка и области двойного слоя. Емкость этих кривых близка к емкости кривой Pt-электрода *.

На основании этих данных было сделано заключение, что при давлениях $\leqslant 1$ атм в сплавах, содержащих $>34\%$ Pt, H_2 практически не растворяется, а только адсорбируется.

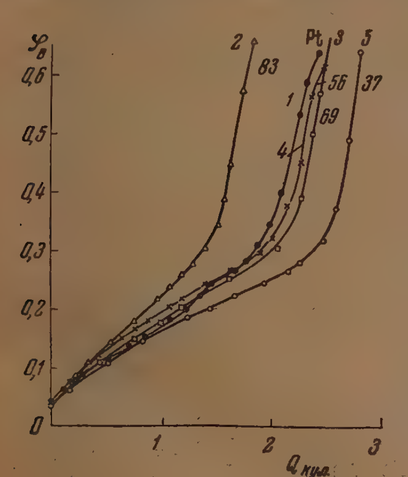


Рис. 7. Кривые заряжения сплавов с большим содержанием Pt в 1 N H_2SO_4. *1* — состав в % Pt —100, навеска в г — 0,072; *2* — соответственно 83 и 0,0642; *3* — 69 и 0,0595; *4* — 56 и 0,0438; *5* — 37 и 0,0448

Кривая 1 рис. 6 снята на электроде, покрытом поочередно слоями Pt и Pd. Коренное различие кривой *1* от кривой заряжения сплава того же состава служит дополнительным доказательством образования сплавов Pd и Pt при их совместном осаждении.

* Начальный потенциал электрода был равен +20—30 mV, так как эти измерения проводились в несколько ином приборе, в котором растворенный в электролите H_2 выдувался током очищенного N_2.

Кривые заряжения сплавов с небольшим содержанием Pt при низкой температуре

Для того чтобы полнее выявить влияние платины на растворение водорода в β-фазе, были измерены кривые заряжения сплавов с небольшим содержанием Pt при температуре —7° C, так как при понижении температуры β-фаза становится устойчивой в большем, чем при комнатной температуре, интервале давлений.

На рис. 8 сопоставлены анодные кривые заряжения палладированного электрода и электродов, содержащих 5 и 12% Pt при $t = 20°$ C в 1N H_2SO_4 и при $t = -7°$ C в 30% H_2SO_4, отнесенные к 0,01 г черни. На оси ординат отложен потенциал электрода в милливольтах. Из рис. 8 видно что и при низких температурах Pt оказывает аналогичное влияние на кривые заряжения сплавов, вызывая сокращение их длины и исчезновение фазовых участков. В начальной линейной области влияние Pt отчетливо выражено: рост концентрации Pt приводит к сдвигу кривых в сторону меньших потенциалов и уменьшению наклона.

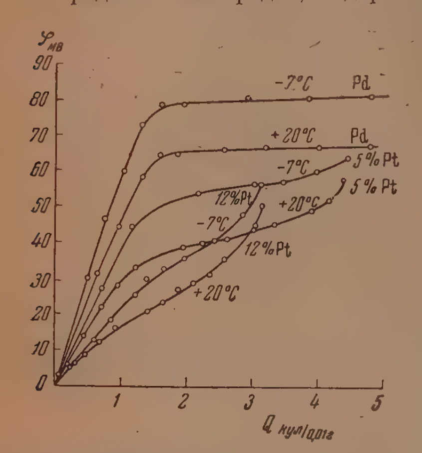


Рис. 8. Кривые заряжения Pd и сплавов с 5 и 12% Pt при —7° и +20° C в H_2SO_4

Из измеренных кривых заряжения при низкой и комнатной температурах была вычислена по интегральной формуле Клаузиуса — Клапейрона теплота фазового превращения для палладированного электрода и дифференциальные теплоты растворения водорода в β-фазе Pd и в сплавах. Значения равновесных давлений при +20° и —7° C для Pd рассчитывались из величин равновесных потенциалов, найденных как среднее между потенциалами по выключении катодного и анодного токов,— 58,7 mV при 20° C и 74,0 mV при —7° C. Теплота $\alpha \rightleftarrows \beta$ превращения для Pd в этом интервале температур оказалась равной 10 000 кал/моль, что хорошо согласуется с данными А. И. Федоровой [6] — 9940 кал/моль в области температур —9 ÷ +20° C.

Для точного вычисления дифференциальных теплот растворения нужно подставить в формулу Клаузиуса — Клапейрона значения равновесных давлений при разных температурах, но при равных величинах растворимости. Определение растворимости водорода в сплавах при —7° C, которое требует проведения серии опытов в различных электролитах при низкой температуре, не производилось. Поэтому мы могли только оценить изменение дифференциальных теплот растворения по мере десорбции. Дифференциальные теплоты растворения H_2 в β-фазе Pd и в сплаве с 12% Pt линейно растут по мере десорбции, т. е. падают с увеличением концентрации растворенного водорода. Возможно, что такое падение является результатом действия сил отталкивания между атомами растворенного водорода. А. Н. Фрумкин [8] для объяснения этой зависимости предположил, что в процессе растворения H_2 в β-фазе Pd, сопровождающемся расширением решетки, упругое сопротивление ее дальнейшему растяжению линейно растет с концентрацией растворенного водорода.

В сплаве с 5% Pt в средней области концентраций H_2 наблюдается рост дифференциальных теплот по мере растворения, который переходит далее в падение. Эти изотермы аналогичны по форме изотермам растворения H_2 в Pd при температурах, близких к критическим: 225 и 313° C.

По вычислениям Джиллеспая и Холла [9], дифференциальные теплоты растворения H_2 в Pd на среднем участке указанных изотерм также растут с увеличением концентрации водорода. Такая зависимость объяснена Лэчером [10] действием сил притяжения между растворенными атомами.

Изотермы растворения H_2 в Pt-Pd-сплавах при температуре 20°C и измерения гистерезиса

Из кривых заряжения сплавов, приведенных на рис. 5, были вычислены изотермы растворения H_2 в Pt-Pd-сплавах, содержащих $<27\%$ Pt, при 20° С.

Равновесное давление поглощенного водорода p в атмосферах определялось по формуле Нернста:

$$\lg p = -\frac{\varphi}{29},$$

где φ — разность потенциалов в милливольтах между поляризуемым и водородным электродами в том же растворе, равная измеренному потенциалу электрода за вычетом перенапряжения, которое в $1N$ H_2SO_4 при плотности тока $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ А/см² равно 1—2 mV.

Количество растворенного водорода x (в г-атомах водорода на г-атом сплава) при данном p рассчитывалось по количеству электричества, протекающему по кривой заряжения от $\varphi_{x=0}$ до φ, соответствующего данному p. При вычислении x вводилась поправка на ионизацию растворенного в электролите водорода, которая составляла для электродов, содержащих $<19\%$ Pt, 2—3% от величины растворимости, а для электродов с бо́льшим содержанием Pt — $5 \div 10\%$.

Такой расчет растворимости основывается на вышеуказанном допущении о разграничении абсорбции от адсорбции по зависимости кривых заряжения от природы электролита. Необходимо, однако, отметить некоторую условность этого разделения, так как одновременно с удалением растворенного происходит и ионизация адсорбированного водорода, что приводит к повышенным значениям растворимости. Из кривой заряжения Pt-электрода можно было приблизительно оценить количество ионизующегося водорода в области растворения. Оно равно для электродов, содержащих 12% Pt, $1 \div 3\%$, а для электродов с 19 и 27% Pt — $5 \div 10\%$ от величины растворимости.

Далее следует отметить, что количество растворенного H_2 несколько преуменьшено, так как предполагалось, что растворимость в сплавах равна нулю при конечном давлении, соответствующем $\varphi_{x=0}$, а в действительности она равна нулю только при $p = 0$. Для Pd эта поправка может быть вычислена из изотерм Джиллеспая и Холла [9], проводивших насыщение Pd газообразным H_2 при 0 и 30° С. В интервале давлений 0—2 мм рт. ст. (2 мм рт. ст. соответствуют $\varphi_{x=0} = 74$ mV для Pd) количество растворенного H_2 равно при 0° С — 2,5%, а при 30° С — 1,5% от величины растворимости при 1 атм давления, т. е. при 20° С — около 2%. Мы приняли, что и в случае платино-палладиевых сплавов эта поправка не более 1—3%.

Величина растворимости зависит от значения $\varphi_{x=0}$. Обычно $\varphi_{x=0}$ устанавливалось в пределах ± 2, в отдельных случаях ± 5 mV. Колебания растворимости из-за неточного измерения величины $\varphi_{x=0}$ равны для Pd и электродов, содержащих 5 и 12% Pt, ± 2—3%; для электродов с 3 и 9% Pt, где $\varphi_{x=0}$ определялось менее точно, $\pm 5\%$; для электродов с 19 и 27% Pt (из-за малого значения растворимости) ± 5—7%.

Вычисления растворимости производились с учетом всех систематических ошибок, обусловленных перечисленными факторами, с точностью ± 5—10% для сплавов, содержащих менее 19% Pt, и ± 10—15% для

сплавов с бо́льшим содержанием Pt. Значения растворимости для различных электродов того же состава, кривые заряжения которых приведены на рис. 2 и 3, совпадают друг с другом в пределах указанной точности.

На рис. 9 нанесены изотермы растворения H_2 в Pt-Pd-сплавах при $t = 20°$ С. Для Pd и сплава с 3% Pt приведены изотермы десорбции водорода. В области малых давлений из-за большой неточности в определении величин растворимости изотермы не рассчитывались.

С увеличением концентрации Pt в сплавах длина изотерм уменьшается, т. е. растворимость H_2 в сплавах при данном давлении понижается. На рис. 9 показана изобара растворимости H_2 в Pt-Pd-сплавах при $p = 1$ атм.

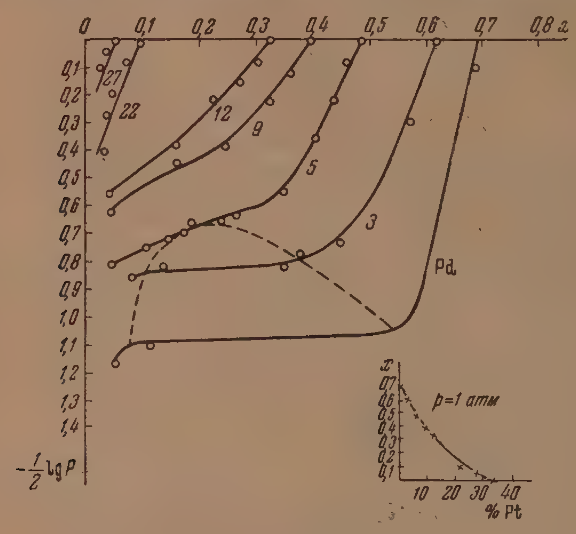


Рис. 9. Изотермы растворения H_2 в Pt-Pd-сплавах при комнатной температуре

По мере роста концентрации Pt в сплаве до 30%, растворимость H_2 падает приблизительно по линейному закону и в сплавах, содержащих более 34% Pt, становится равной нулю, что хорошо согласуется с данными Сивертса, Юриша и Метца [1].

Особенно резко влияние Pt сказывается на форму изотерм растворения: характерный для Pd горизонтальный участок двухфазного превращения в сплавах постепенно исчезает и делается наклонным, сливаясь непрерывно с областью β-фазы. При этом исчезает разделение изотермы на фазовые участки. Начиная с 5% Pt, давление водорода на протяжении уже всей изотермы зависит от концентрации, т. е. присутствие Pt вызывает переход к гомогенному растворению. Однако зависимость p от x еще не означает гомогенного растворения. Она свидетельствует лишь о бивариантности системы. Система может быть также бивариантной, если по мере изменения концентрации водорода образуются две фазы переменного состава за счет перераспределения Pt между фазами. В этом случае, по правилу фаз, число степеней свободы трехкомпонентной трехфазной системы будет также равно двум.

Непосредственно установить границу двухфазности можно было бы путем измерения параметров решетки сплавов с различным содержанием Pt при разных концентрациях растворенного водорода. Аналогичное исследование проводилось Розенхоллом [11] для сплава Pd с Ag и Мундтом [12] для сплава Pd с Au. В случае дисперсных сплавов размытость линий вследствие нарушенности решетки препятствует измерению пара-

метров сосуществующих фаз. Поэтому мы применили в качестве критерия двухфазности косвенный метод исследования гистерезиса. Гистерезис при растворении H_2 в Pd наблюдался рядом авторов [7] в двухфазной области изотерм насыщения и удаления: давление H_2 при $\alpha \to \beta$ превращении больше, чем при $\beta \to \alpha$ переходе. Это явление характерно только для двухфазной области и связано с неравновесным протеканием фазовых превращений.

Гистерезис, как критерий двухфазности, был использован Брунингом и Сивертсом [13] и Сивертсом и Хагеном [14], которые наблюдали уменьшение гистерезиса в сплавах Pd с B и Ag с увеличением концентрации последних и полное исчезновение его в сплавах, содержащих $>2{,}5\%$ B и $>10\%$ Ag.

Величина гистерезиса на кривых заряжения платино-палладиевых сплавов определялась нами по разности между равновесными потенциалами электрода по выключении анодного и катодного токов. Кривые заряжения при исследовании гистерезиса снимались в $1N$ KOH при поляризации токами меньшей плотности,— $7{,}5 \cdot 10^{-5}$ А/см² для исключения влияния перенапряжения. Измерения гистерезиса производились вначале в β-области, затем в предполагаемой двухфазной области, чтобы не вызывать значительных отклонений от равновесия. Значения равновесных потенциалов и величина гистерезиса воспроизводились с точностью $\pm 0{,}5$ mV.

На участке β-фазы палладия, где имеет место гомогенное растворение водорода, гистерезиса практически нет,— разность потенциалов по выключении тока равна 1—2 mV. Такое же отсутствие гистерезиса характерно и для начальной линейной области кривой заряжения сплавов, содержащих 1 и 3% Pt.

Значительно бо́льшие величины гистерезиса наблюдаются в двухфазной области кривой заряжения Pd и на горизонтальном участке кривых сплавов с 1 и 3% Pt. В табл. 2 приведены значения потенциалов, измеренные на горизонтальном участке кривых заряжения этих электродов: φ_1 — потенциал электрода на анодной кривой, φ_2 — потенциал на катодной кривой, φ_1^0 — равновесный потенциал по выключении анодного тока, φ_2^0 — равновесный потенциал по выключении катодного тока, $\varphi_1^0 - \varphi_2^0$ величина гистерезиса. Все потенциалы даны в милливольтах.

Таблица 2

Зависимость величины гистерезиса от состава электрода

Состав электрода в % Pt	φ_1	φ_2	φ_1^0	φ_2^0	$\varphi_1^0 - \varphi_2^0$
0	67,0	49,0	64,0	53,5	10,5
1	64,5	47,0	59,0	52,5	6,5
3	52,5	40,5	48,0	43,0	5,0

Отношение равновесных давлений на восходящей и нисходящей изотермах растворения H_2 в Pd при 20°C, вычисленное из значений φ_1^0 и φ_2^0, равно ~ 2. Это значение хорошо согласуется с данными А. И. Федоровой [6] и Гутбира и Шиффердеккера [15] для поглощения H_2 дисперсным Pd, но противоречит теории гистерезиса Вагнера [16], по представлениям которого оно должно быть равно ~ 20. Такое расхождение объясняется, повидимому, неучетом теорией Вагнера влияния дисперсности палладия на величину гистерезиса.

С увеличением концентрации платины в сплавах до 3% гистерезис постепенно уменьшается от 10,5 до 5 mV; в сплавах, содержащих 5,12% Pt и более, на протяжении уже всей абсорбционной части кривой гистерезис такой же, как и при гомогенном растворении в β-фазе Pd—1—2 mV. Эти измерения позволили сделать вывод, что в сплавах, содержащих $>5\%$ Pt при $p \leqslant 1$ атм, H_2 растворяется гомогенно во всей области концентраций, в то время как в сплавах с меньшим содержанием Pt в определенной области концентраций наблюдается образование двух фаз. Границы двухфазной области показаны на рис. 9 пунктиром.

На кривой заряжения сплава с 3% Pt потенциал двухфазного перехода не строго постоянен, а растет по мере превращения β-фазы в α-фазу от 47 до 51 mV. Можно предположить, что растворимость Pt в β- и α-фазах различна, а именно, больше в менее богатой водородом α-фазе и меньше в более богатой H_2 β-фазе. Тогда по мере $\beta \rightarrow \alpha$ превращения атомы Pt будут переходить из β-фазы в α-фазу. При этом удаление H_2 из β-фазы, которое облегчается в присутствии Pt, затруднится и будет происходить при больших потенциалах. Однако необходимо отметить, что при комнатной температуре вряд ли достигается полное равновесие относительно атомов Pt в α- и β-фазах.

Влияние платины на растворение H_2 в Pt-Pd-сплавах аналогично действию температуры на растворение H_2 в Pd: в сплавах, содержащих >4—5% Pt, H_2 растворяется гомогенно, как и в Pd при температурах выше критической. Однако имеются и различия между влиянием Pt и температуры: увеличение температуры вызывает гомогенное растворение по закону, соблюдающемуся в α-фазе, а рост концентрации Pt приводит к характерной для β-фазы линейной зависимости между логарифмом давления и концентрацией растворенного водорода.

В средней части изотерм, содержащих 5—9% Pt, имеется изгиб (рис. 9); здесь нарушается линейная связь между $\lg p$ и x, повидимому, из-за остаточного проявления двухфазности. Лишь изотермы сплавов, содержащих $>12\%$ Pt, имеют постоянный наклон. Сравнение наклонов изотерм гомогенного растворения в сплавах, содержащих $>5\%$ Pt, и в области β-фаз Pd и сплава с 3% Pt может быть проведено при равных концентрациях растворенного водорода, для чего требуется измерение растворимости в сплавах при $p > 1$ атм.

Объяснение специфической формы изотермы растворения H_2 в Pd было дано Лэчером [10], принявшим, что между атомами растворенного водорода, предельная концентрация которых определяется числом мест в решетке Pd, действуют силы притяжения. Наличие этих сил приводит к росту дифференциальных теплот сорбции с заполнением. Линейная зависимость между $\lg p$ и x в β-фазе может быть обусловлена как действием сил отталкивания между растворенными атомами, так и ростом упругого сопротивления решетки дальнейшему расширению при растворении водорода.

Если перенести эти представления и на случай растворения H_2 в Pt—Pd-сплавах, то резкое исчезновение двухфазности может происходить за счет снижения сил притяжения под влиянием Pt, а переход к линейной зависимости между логарифмом давления и концентрацией может быть обусловлен теми же причинами, что и при растворении H_2 в β-фазе Pd.

Вагнер [17] несколько иным образом попытался объяснить аналогичное платине влияние бора и серебра на растворимость H_2 в сплавах Pd с этими металлами. Он принял, что при растворении H_2 в Pd происходит замещение ионами H^+ ионов Pd^+, присутствие которых в количестве 0,6 г-иона на г-атом Pd доказано магнитными измерениями. Из магнитных же измерений известно, что концентрация ионов Pd^+ в сплавах Pd с Ag и Au также понижена за счет замещения их ионами металла. На основании этих фактов Вагнер допустил, что растворимость H_2 в палладиевых сплавах определяется числом ионов Pd^+, которое зависит от концентрации металла в сплаве. Тогда влияние одновалентного Ag на растворение H_2 в Pd сплавах должно быть в три раза меньше, чем влияние трехвалентного B, так, как ион Ag^+ замещает один Pd^+, а ион B^{3+} замещает $3Pd^+$. Вычисленные Вагнером из этих предпосылок изотермы растворения H_2 в сплавах Pd с Ag и с B находятся в качественном согласии с опытными изотермами Сивертса и Хагена [14].

Можно допустить, что в сплавах Pd и Pt происходит замещение ионов Pd^+ ионами платины, и попытаться объяснить падение растворимости в сплавах с этой точки зрения. Если предположить, что Pt в сплаве двувалентна, то 1 ион Pt^{++} будет замещать 2 иона Pd^+, и практическая растворимость H_2 в сплавах, равная числу оставшихся ионов Pd^+, будет равна: $x_H = 0{,}6 - 2x_{Pt}$, где x_H и x_{Pt} — число г-атомов H и Pt на г-атом Pd. Мы рассчитали из наших измерений сумму $x_H + 2x_{Pt}$ при $p = 1$ атм как на г-атом Pd, так и на г-атом сплава, для сплавов, содержащих до 19—27% Pt.

Таблица 3

Сумма $x_H + 2x_{Pt}$ для различных составов сплава

x_{Pt}	x_H	$x_H + 2x_{Pt}$	$x_H + 2x_{Pt}$ на г-атом Pd
на г.-атом сплава			
0,03	0,62	0,68	0,70
0,05	0,52	0,62	0,66
0,09	0,41	0,59	0,65
0,12	0,33	0,57	0,65
0,19	0,18	0,56	0,68
0,27	0,055	0,60	—

Как видно из таблицы, сумма $x_H + 2x_{Pt}$ для обоих способов расчета близка к 0,6.

Необходимо подчеркнуть при этом некоторую условность перенесения представлений Вагнера, которые справедливы для сплавов Pd с диамагнитными металлами, на случай сплавов Pd с Pt, так как Pt обладает собственной магнитной восприимчивостью.

В заключение выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за интерес к работе и ряд ценных советов.

Выводы

1. Показано, что при катодном осаждении дисперсных платины и палладия из ванн, составленных смешением водных растворов хлорной платины и хлористого палладия при комнатной температуре, происходит образование твердых растворов этих металлов.

2. Измерены кривые заряжения при 20° C в 1N H_2SO_4 1N KOH и 1N HBr электродов, покрытых дисперсными сплавами, содержащими 5, 12, 19, 27, 34 и 56 (атомных) % Pt, и кривые заряжения в 1N H_2SO_4 электродов, содержащих 3, 9, 37, 69, 83% Pt, а также кривые заряжения Pd и сплавов с 5 и 12% Pt при —7° C в 30% H_2SO_4.

Показано, что кривые заряжения сплавов, содержащих <34% Pt, состоят из не зависящего и зависящего от природы электролита участков.

Кривые заряжения сплавов, содержащих >34% Pt, на всем своем протяжении зависят от природы электролита.

3. Влияние природы электролита на кривые заряжения сплавов, содержащих <34% Pt, позволило разграничить адсорбцию H_2 от его растворения, вычислить растворимость H_2 в Pt-Pd-сплавах с точностью $\pm$10—15% и построить изотермы растворения H_2 в этих сплавах при $p \leqslant 1$ атм.

Было найдено, что увеличение содержания Pt в сплавах до 34% приводит к резкому снижению растворимости H_2 и к гомогенному механизму растворения.

В сплавах, содержащих $> 34\%$ Pt при $p \leqslant 1$ атм H_2 практически не растворяется, а только адсорбируется.

4. Измерения гистерезиса при выключении анодного и катодного токов показали, что в сплавах, содержащих менее 5% Pt, в определенной области концентраций растворенного водорода наблюдается образование двух фаз. В более богатых Pt сплавах H_2 растворяется гомогенно и логарифм давления растворенного водорода приблизительно линейно зависит от его концентрации.

5. Высказаны некоторые теоретические предположения, которые могут объяснить наблюденные закономерности.

Государственный институт прикладной химии Ленинград

Поступила 31. III. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Sieverts, E. Jurisch u. A. Metz, Zs. anorg. Chem. 92, 329, 1915.
2. G. Tammann u. H. Rocha, Festschr. fünfzigjahr. Bestehen Platinschmelze-G. Siebert, Hanau, 309, 1931.
3. Н. Д. Зелинский, Избранные труды, т. 1, 505, 507, т. II, 45, 46, 129, Изд-во АН СССР, 1941.
4. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, ДАН, 2, 173, 1934. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta Phys. chim. URSS, 3, 791, 1935; Изв. АН СССР, сер. хим., 5, 773, 1936.
5. В. Гиллебранд и Г. Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, ОНТИ, 1935.
6. А. Н. Федорова, Исследование поглощения водорода палладием методом кривых заряжения, Диссертация, МГУ, 1948.
7. Gmelin's Handbuch d. anorg. Chem., 8 Aufl. Sytemnummer, 65, Pd, 1943 u. Systemnummer 68, Pt, 1940.
8. А. Н. Фрумкин, Проблемы кинетики и катализа, VI, Гетерогенный катализ, 85, Изд-во АН СССР, 1949.
9. L. I. Gillespie a. F. P. Hall, Journ. Amer. chem. Soc., 48, 1207, 1926.
10. I. R. Lacher, Proc. Roy. Soc., 161, 525, 1937.
11. G. Rosenhall, Ann. Phys., 24, 297, 1935.
12. H. Mundt, Ann. Phys., 19, 721, 1934.
13. A. Sieverts u. K. Brüning, Zs. phys. Chem., A. 168, 411, 1934.
14. A. Sieverts u. H. Hagen, Zs. phys. Chem., A 174, 247, 1935.
15. A. Gutbier u. W. Schiferdicker, Zs. anorg. Chem., 184, 305, 1929.
16. C. Wagner, Zs. phys. Chem., 193, 386, 1944.
17. C. Wagner, Zs. phys. Chem., 193, 407, 1944.

О ВЛИЯНИИ АНИОНОВ НА РАСТВОРЕНИЕ РТУТИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

И. А. Багоцкая

Ранее было показано [1], что растворение ртути в $2N$ H_2SO_4 в атмосфере кислорода происходит по электрохимическому механизму. Скорость растворения ртути определяется кинетикой восстановления кислорода в перекись водорода. Последняя, в свою очередь, зависит от потенциала ртутного электрода, определяющегося концентрацией ионов ртути в растворе. Таким образом, скорость растворения ртути может быть определена на основании кинетических закономерностей, установленных для реакции электровосстановления кислорода поляризационными измерениями на ртутном электроде в условиях, когда эта реакция является единственной.

Представлялось интересным выяснить влияние анионов, образующих со ртутью комплексы на кинетику растворения ртути. Связывание ионов ртути в растворе в комплекс должно приводить к сдвигу стационарного потенциала ртути в отрицательную сторону. При этом скорость восстановления кислорода и определяющаяся ею скорость растворения ртути должны соответственно возрасти. Для проверки вышеизложенного предположения нами были проведены измерения скорости саморастворения ртути и определен стационарный потенциал ртути в растворах $2N$ H_2SO_4, содержащих Cl′- и Br′-ионы в разных концентрациях, и в растворах $1N$ KOH, содержащих Cl′-, Br′-, CNS′, J′- и CN′-ионы. Измерения проводились на капельном ртутном электроде.

Выбор капельного электрода диктуется в данном случае следующими соображениями. При определении кинетики электровосстановления кислорода, чтобы избежать влияния растворения ртути в указанных растворах, приходится проводить измерения при достаточно отрицательных потенциалах. При этих потенциалах наступает, однако, уже концентрационная поляризация по кислороду, и, чтобы сделать ее воспроизводимой, необходимо создать определенный режим размешивания, что и обеспечивается проще всего применением капельного электрода.

Период капания равнялся 7—9 сек. Режим вытекания ртути был выбран столь медленным с целью уменьшения тока заряжения. Ток, текущий через капельный электрод, измерялся сильно демпфированным гальванометром чувствительностью $5 \cdot 10^{-8}$ А. Измеряемый на опыте ток относился к разным режимам вытекания ртути из капилляра, так как период капания и количество ртути, вытекающей в единицу времени, зависят от потенциала капельного ртутного электрода. Ток диффузии на капельный электрод, согласно уравнению Ильковича, пропорционален $\tau^{1/6} m^{2/3}$, где τ — период капания и m — количество ртути, вытекающей из капилляра в единицу времени. Определив на опыте зависимость периода капания от потенциала, мы пересчитывали измеряемый на опыте ток на период капания, соответствующий максимуму электрокапиллярной кривой. Этот пересчет не совсем правилен, так как уравнение Ильковича справедливо только в том случае, если скорость электрохимического процесса определяется диффузией, а это условие выполнялось не во всех частях измеренных нами поляризационных кривых. Однако вносимая, таким образом, ошибка была невелика. Поправка, учитывающая изменение количества ртути, вытекающей в единицу времени, при разных потенциалах, нами не вводилась, так как лежала в пределах ошибок опыта.

Потенциал капельного электрода определялся по наложенному напряжению. Вторым электродом, относительно которого определялся потенциал, служил водородный электрод в том же растворе. Так как в растворах, содержащих CN′-ион, было обнаружено заметное отравление водородного электрода, то при всех измере-

ниях с растворами, содержащими CN′, платина погружалась в раствор 1*N* KOH без добавки KCN. При этих измерениях существенно, чтобы вспомогательный электрод был неполяризующимся; из-за резко выраженной зависимости анодного тока растворения ртути от потенциала, поляризация вспомогательного электрода приводит к большим ошибкам при определении тока саморастворения ртути. В качестве такого вспомогательного электрода применялась платиновая пластинка с видимой поверхностью в 8 $см^2$, покрытая мелкодисперсным осадком платины.

Для проверки неполяризуемости водородного электрода, через последний в течение часа пропускался ток силой $5 \cdot 10^{-6}$ A, соответствующий приблизительно предельному току восстановления кислорода в перекись водорода. При этом потенциал водородного электрода, измеряемый компенсационным методом, не изменился. Для уменьшения падения потенциала в растворе между капельным электродом и электродом сравнения измерения проводились при открытом кране сифона, соединяющего ячейку капельного электрода с ячейкой водородного электрода. В исследуемых растворах сопротивление между капельным и вспомогательным электродами не превышало 400 Ω и в наиболее важной для нас области, где ток не превышал $5 \cdot 10^{-6}$ A, максимальное падение потенциала в растворе было не больше 2 mV. Измерять потенциал капельного электрода компенсационным методом мы не могли из-за большого периода капания.

Используемые для приготовления растворов соли, кроме KCN, дважды перекристаллизовывались, KCl и KBr дополнительно прокаливались: H_2SO_4 была дважды перегнана; раствор KOH готовился разложением соответствующей амальгамы. Прибор был помещен в воздушный термостат с температурой 26°. Исследуемый раствор насыщался электролитическим водородом, предварительно очищенным пропусканием через плюмбит натрия. Одновременно водородом насыщался раствор вспомогательного электрода. Спустя 40—50 мин. продувание водорода через раствор прекращалось, и снималась кривая зависимости тока от наложенного напряжения. Измеряемый при этом ток при достаточно отрицательных потенциалах является током заряжения. При более положительных потенциалах начинается растворение ртути. Ток анодного растворения ртути резко возрастает по мере сдвига потенциала в положительную сторону. Когда ток анодного растворения ртути достигал $7—8 \cdot 10^{-6}$ A, снятие кривой прекращалось, так как при более положительных потенциалах ток не сохранял постоянного значения во времени.

После снятия кривой анодного растворения ртути уменьшением давления прекращалось вытекание ртути из капилляра. Ртуть, собравшаяся за время измерения на дне ячейки, выливалась, и через раствор начинал продуваться электролитический кислород, очищенный пропусканием через щелочной раствор перманганата. Удаление металлической ртути из основной ячейки было важно для избежания накопления ионов ртути в растворе из-за растворения ее в присутствии кислорода. Через ячейку вспомогательного электрода одновременно продувался водород. Спустя 30—40 мин. снималась основная поляризационная кривая.

Результаты измерений и их обсуждение

Результаты измерений приведены на рис. 1 и 2. Кривыми, проведенными через кружки, изображены поляризационные кривые растворов, насыщенных кислородом, сплошными кривыми — растворов, насыщенных водородом. Приведенные на графиках значения потенциалов для удобства сравнения стационарных потенциалов ртути в растворах разных электролитов отнесены к нормальному водородному электроду (н. в. э.). При пересчете потенциалов к нормальному водородному электроду в первом приближении было принято, что потенциал вспомогательного водородного электрода как в 2*N* H_2SO_4, так и в 1*N* KOH не зависит от состава и количества добавленной соли.

При измерении в атмосфере водорода на электроде может происходить только реакция анодного растворения ртути. Последняя является обратимым процессом, и возникающая поляризация имеет чисто концентрационный характер.

Между потенциалом электрода φ и силой тока растворения ртути I_{Hg} должно поэтому, согласно формуле Нернста, существовать соотношение

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \lg \frac{I_{Hg}}{(I_d)_{Hg}}, \qquad (1)$$

где φ_0 — потенциал ртути в растворе при общем содержании ртути, равном единице, $(I_d)_{Hg}$ — сила тока диффузии ртути в растворе при концент-

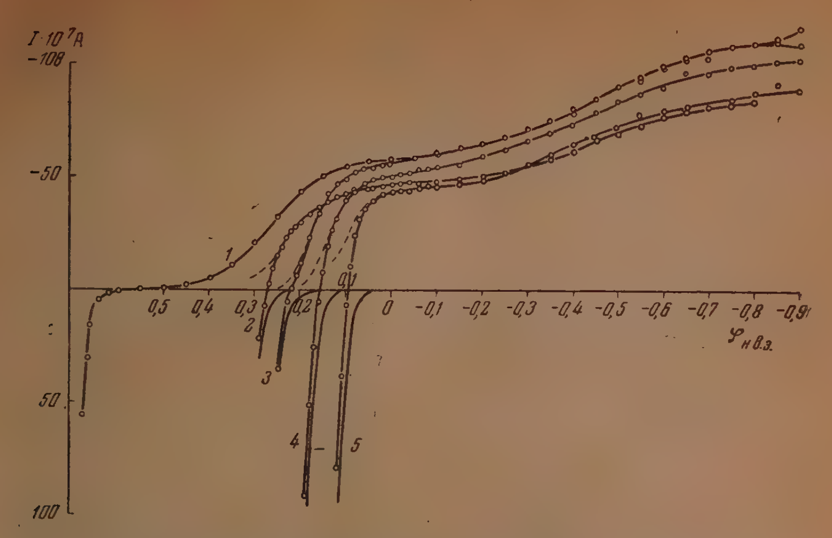


Рис. 1. Поляризационные кривые в *1* — $2N$ H_2SO_4, *2* — $2N$ $H_2SO_4 + 1N$ KCl, *3* — $2N$ $H_2SO_4 + 0{,}062N$ KBr, *4* — $2N$ $H_2SO_4 + 0{,}31N$ KBr и *5* — $2N$ $H_2SO_4 + 1N$ KBr; светлые кружки — поляризационные кривые в атмосфере O_2 $(I = I_{Hg} + I_{O_2})$; сплошные линии — поляризационные кривые в атмосфере H_2 (I_{Hg}); пунктир — поляризационные кривые процесса восстановления O_2 в H_2O_2, графически построенные по поляризационным кривым, снятым в атмосфере O_2 и H_2 (I_{O_2}). В случае $2N$ H_2SO_4 положительная ветвь кривой *I* совпадает с кривой I_{Hg}

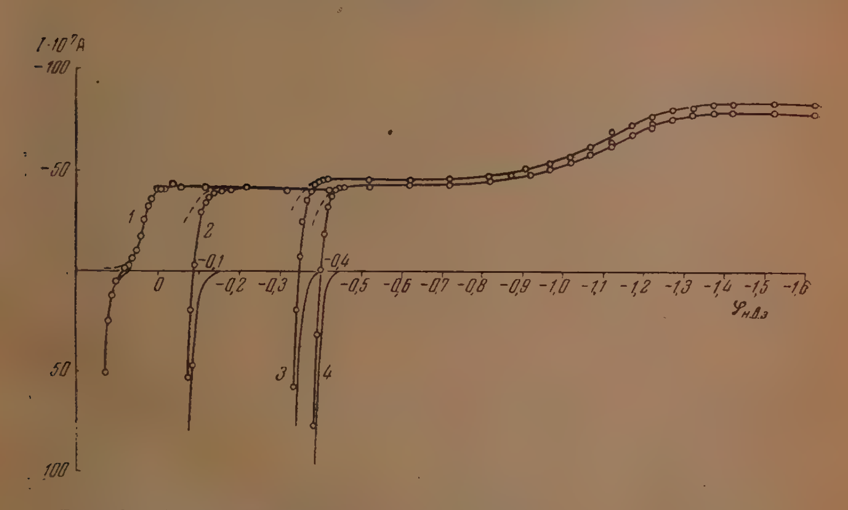


Рис. 2. Поляризационные кривые в $1N$ KOH, *2* — $1N$ KOH $+ 0{,}5N$ KJ, *3* — $1N$ KOH $+ 0{,}13N$ KCN и *4* — $1N$ KOH $+ 0{,}35N$ KCN; светлые кружки — поляризационные кривые в атмосфере O_2 $(I = I_{Hg} + I_{O_2})$; сплошные линии — поляризационные кривые в атмосфере H_2 (I_{Hg}); пунктир — поляризационные кривые процесса восстановления O_2 в H_2O_2, графически построенные по поляризационным кривым, снятым в атмосфере O_2 и H_2 (I_{O_2})

рации ртути, равной единице у поверхности электрода и нулю в объеме раствора. На рис. 3 изображена зависимость φ от $\lg I_{Hg}$ в растворе $2N\ H_2SO_4$. Ток анодного растворения ртути был предварительно исправлен на ток заряжения. Как видно из рисунка, в соответствии с формулой (1) потенциал электрода линейно меняется с логарифмом тока.

Если обозначить через φ_N нормальный потенциал ртути относительно ионов Hg_2'', то, очевидно,

$$\varphi_0 - \varphi_N = \frac{RT}{2F} \ln c_{Hg_2''}, \tag{2}$$

где $c_{Hg_2''}$ — концентрация (активность) ионов Hg_2'' в растворе при общей концентрации ртути, равной единице.

Согласно уравнению (2), изменение величины φ_0 определяется изменением прочности образующихся комплексов в растворе. Если пренебречь небольшой зависимостью величины $(I_d)_{Hg}$ от состава раствора, то из наших измерений по уравнению (1) можно получить представление об изменении величины φ_0 при добавке в растворы H_2SO_4 и KOH комплексообразующих анионов. В первом столбце табл. 1 даны величины φ_a — значения φ при $I_{Hg} = 20 \cdot 10^{-7}$, которые при сделанном допущении относительно $(I_d)_{Hg}$ изменяются с составом раствора, согласно уравнению (1), так же, как величины φ_0.

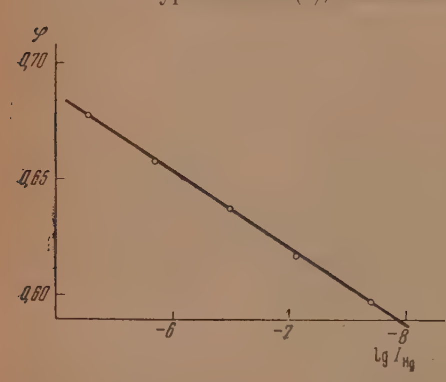


Рис. 3. Зависимость потенциала ртутного электрода от логарифма тока растворения ртути в $2N\ H_2SO_4$

При добавлении к $1N$ KOH $0,5N$ KCl, 0,5 KBr и $0,5N$ KCNS положение анодной кривой и величина φ_a не изменяются. Отсюда следует, что прочность образуемых Cl'-, Br'- и CNS'-ионами комплексов в данной концентрации не превышает прочности комплексов, образуемых ионом OH'.

Сила тока I, измеренная в атмосфере кислорода, складывалась из тока растворения ртути I_{Hg} и тока восстановления кислорода I_{O_2}:

$$I = I_{O_2} + I_{Hg}. \tag{3}$$

Мы будем считать положительными анодные значения силы тока. Мы уже рассматривали зависимость I_{Hg} от φ. Рассмотрим теперь поляризационную кривую восстановления кислорода. Первая волна на поляризационной кривой соответствует восстановлению O_2 в H_2O_2; вторая — восстановлению O_2 в H_2O. В настоящей работе нас интересовала в основном первая волна. Несовпадение предельных токов для этой волны в разных растворах обусловлено некоторым изменением растворимости кислорода в зависимости от состава раствора.

Зависимость между потенциалом φ и силой тока I_{O_2} при восстановлении O_2 выражается, согласно теории концентрационной поляризации, соотношением

$$\varphi - \varphi_{1/2} = \frac{RT}{\alpha F} \ln \left[\frac{(I_d)_{O_2}}{I_{O_2}} - 1 \right], \tag{4}$$

где $(I_d)_{O_2}$ — предельный ток диффузии по кислороду, $\varphi_{1/2}$ — потенциал полуволны неискаженной растворением ртути, при котором $I_{O_2} = 1/2\ (I_d)_{O_2}$. Уравнение это выводится в предположении об обратимости электрохимической реакции, однако с известным приближением может быть применено и к необратимым процессам [2]. Коэффициент α равен двум для случая обратимого процесса и принимает меньшие значения в случае его необратимости.

Таблица 1

φ_a — потенциал ртути, соответствующий анодному току растворения $I_{Hg} = 20 \cdot 10^{-7}$ А, $(\varphi_s)_{набл}$ и $(\varphi_s)_{выч}$ — наблюденные и вычисленные значения стационарного потенциала и i_s — плотность тока саморастворения ртути в растворах различных электролитов

Состав раствора	φ_a, вольты	$(\varphi_s)_{набл.}$ вольты	$(\varphi_s)_{выч.}$ вольты	$(i_s)_{набл.}$ А/см²
$2N\ H_2SO_4$	0,660	0,592	0,595	$11 \cdot 10^{-7}$
$2N\ H_2SO_4 + 1N$ KCl	0,282	0,270	0,279	$8,1 \cdot 10^{-5}$
$2N\ H_2SO_4 + 0,062\ N$ KBr	0,238	0,220	0,231	$4,0 \cdot 10^{-5}$
$2N\ H_2SO_4 + 0,31\ N$ KBr	0,158	0,150	0,158	$10,7 \cdot 10^{-5}$
$2N\ H_2SO_4 + 1N$ KBr	0,090	0,095	0,100	$18,4 \cdot 10^{-5}$
$1N$ KOH	0,115	0,088	0,079	$0,8 \cdot 10^{-5}$
$1N$ KOH $+ 0,5N$ KJ	−0,095	−0,090	−0,086	$22,8 \cdot 10^{-5}$
$1N$ KOH $+ 0.13N$ KCN	−0,355	−0,346	−0,345	$27,2 \cdot 10^{-5}$
$1N$ KOH $+ 0,35N$ KCN	−0,408	−0,400	−0,399	$24,3 \cdot 10^{-5}$

Примечание. По данным измерений на покоящемся ртутном электроде плотность тока саморастворения ртути в $2N\ H_2SO_4$ равна $9,3 \cdot 10^{-7}$ А/см².

В растворах $2N\ H_2SO_4$, $2N\ H_2SO_4 + 1N$ KCl, $2N\ H_2SO_4 + 0,062\ N$ KBr и $1N$ KOH заметное растворение ртути наблюдается только при потенциалах, положительнее потенциала полуволны восстановления O_2 в H_2O_2, поэтому часть волны, снятой в атмосфере O_2, относящуюся к потенциалам, отрицательнее потенциала полуволны, можно считать неискаженной растворением ртути. Для этого участка волны нами было вычислено значение $\lg\left[\frac{(I_d)_{O_2}}{I_{O_2}} - 1\right]$ при разных значениях $\varphi - \varphi_{1/2}$, причем оказалось в согласии с уравнением (4), что между $\varphi - \varphi_{1/2}$ и $\lg\left[\frac{(I_d)_{O_2}}{I_{O_2}} - 1\right]$ существует линейная зависимость. Для раствора $2N\ H_2SO_4$ подобный график приведен на рис. 4. Значения $b = \frac{RT}{\alpha F}\ln 10$, т. е. коэффициента перед логарифмом плотности тока в уравнении Тафеля, приведены в табл. 2.

В растворах $2N\ H_2SO_4 + 0,31N$ KBr, $2N\ H_2SO_4 + 1N$ KBr растворение ртути начинается при потенциалах, отрицательнее потенциала полуволны. Потому мы находили зависимость $\lg\left[\frac{(I_d)_{O_2}}{I_{O_2}} - 1\right]$ от $\varphi - \varphi_{1/2}$ и соответственно величину b, построив предварительно волну восстановления кислорода по уравнению (3). Как и в предыдущем случае, между $\lg\left[\frac{(I_d)_{O_2}}{I_{O_2}} - 1\right]$ и $\varphi - \varphi_{1/2}$ сохраняется линейная зависимость (рис. 4). В $1N$ KOH $+ 0,5N$ KJ, $1N$ KOH $+ 0,13N$ KCN и $1N$ KOH $+ 0,35N$ KCN растворение ртути при потенциале полуволны настолько велико, что измерения силы тока как в атмосфере водорода, так и в атмосфере кислорода возможны лишь при потенциалах, которые отрицательнее этого потенциала. Для данных

Таблица 2

Потенциалы полуволны $\varphi_{1/2}$ и коэффициенты b для реакции восстановления кислорода в перекись водорода и в воду в растворах различных электролитов

Состав раствора	$\varphi_{1/2}^{H_2O_2}$	$b_{H_2O_2}$	$\varphi_{1/2}^{H_2O}$	b_{H_2O}
$2N\,H_2SO_4$	0,268	0,132	—0,478	0,325
$2N\,H_2SO_4 + 1N$ KCl	0,233	0,140	—0,453	0,315
$2N\,H_2SO_4 + 0{,}062N$ KBr	0,173	0,082	—0,443	0,330
$2N\,H_2SO_4 + 0{,}31N$ KBr	0,135	0,052	—0,413	0,305
$2N\,H_2SO_4 + 1N$ KBr	0,108	0,055	—0,430	0,240
$1N$ KOH	0,035	0,029	—1,095	0,250
$1N$ KOH $+ 0{,}5N$ KJ	—0,065	0,050	—1,110	0,263
$1N$ KOH $+ 0{,}13N$ KCN	—0,315	0,048	—1,110	0,245
$1N$ KOH $+ 0{,}35N$ KCN	—0,378	0,040	—1,110	0,240

растворов также строилась волна восстановления O_2 по волнам, снятым в атмосфере H_2 и атмосфере O_2, и находилась зависимость $\lg\left[\frac{(I_d)_{O_2}}{I_{O_2}} - 1\right]$ от φ (рис. 5). В том интервале потенциалов, в котором зависимость эта может быть определена, она является линейной и в этом случае. Экстраполируя кривую зависимости $\lg\left[\frac{(I_d)_{O_2}}{I_{O_2}} - 1\right]$ от φ до пересечения с осью абсцисс, мы нашли потенциалы полуволны $\varphi_{1/2}$ в соответствующих растворах. Поляризационные кривые, снятые в $1N$ KOH + $1N$ KCl, $1N$ KOH + + $1N$ KBr и в $1N$ KOH + $0{,}5N$ KCNS, в атмосфере O_2 полностью совпадают с поляризационными кривыми, снятыми в $1N$ KOH.

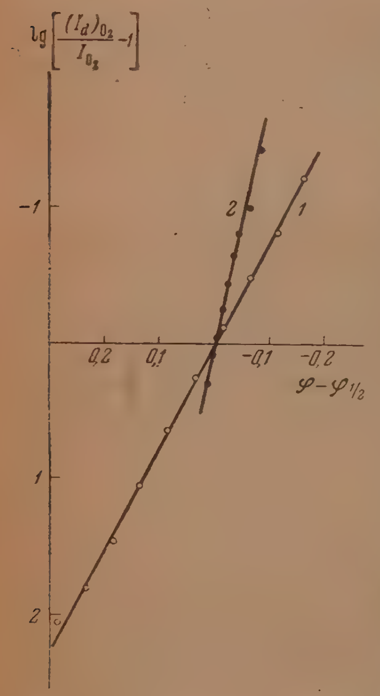


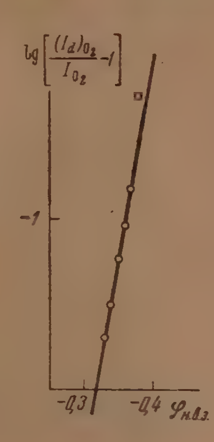
Рис. 4. Зависимость между $\lg\left[\frac{(I_d)_{O_2}}{I_{O_2}} - 1\right]$ и $\varphi - \varphi_{1/2}$ для волны восстановления O_2 в H_2O_2, светлые кружки в растворе $2N\ H_2SO_4$; 2 — черные кружки в растворе $2N\ H_2SO_4 + 1N$ KBr

В. С. Багоцким и Д. Л. Мотовым [3] было показано, что восстановление кислорода в кислых и щелочных растворах подчиняется различным кинетическим закономерностям. В кислых растворах стадией, определяющей скорость восстановления O_2 в H_2O_2, является реакция:

$$O_2 + e \rightarrow O_2'. \qquad (5)$$

Константа b в этом случае должна быть близка к 0,116. В щелочных растворах на капельном ртутном электроде осуществляется равновесный потенциал системы кислород — перекись водорода, и скорость процесса определяется скоростью диффузии O_2 к поверхности ртути и образующейся перекиси водорода в обратном направлении. Коэффициент b должен равняться 0,029. Значения коэффициентов b, приведенные в табл. 2 для растворов $2N\,H_2SO_4$ и $1N$ KOH, близки к указанным. Как видно из табл. 2, анионы, способные к образованию комплексов и в то же время к адсорб-

ции на поверхности ртути, сильно задерживают реакцию восстановления кислорода, что сказывается в сдвиге потенциала полуволны в отрицательную сторону. Такое действие анионов находится в согласии с предложенным истолкованием кинетики реакции. Действительно, адсорбция анионов на поверхности ртути создает электрическое поле, которое повышает энергетический уровень продукта реакции иона O_2', вследствие



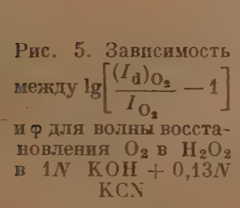


Рис. 5. Зависимость между $\lg\left[\frac{(I_d)_{O_2}}{I_{O_2}} - 1\right]$ и φ для волны восстановления O_2 в H_2O_2 в $1N$ KOH + $0,13N$ KCN

чего перенапряжение реакции восстановления кислорода в перекись водорода должно возрасти.

Адсорбция анионов, а следовательно, и вызываемое ими торможение реакции убывают по мере сдвига потенциала электрода в отрицательную сторону. В кислых растворах, в которых кинетика реакции определяется необратимой стадией (5), это должно привести к увеличению наклона кривой, выражающей зависимость силы тока от потенциала, а следовательно, к уменьшению коэффициента b. Этот эффект хорошо виден по данным, приведенным в табл. 2. В присутствии Br'-иона в $2N$ H_2SO_4 величина b уменьшается от 0,132 до 0,055. Несколько иная картина наблюдается в случае щелочных растворов. Торможение реакции Cl'-, Br'- и CNS'-ионами в $1N$ KOH не наблюдается. Как упоминалось выше, в щелочной среде реакция восстановления O_2 протекает обратимо. При относительно небольшом снижении ее скорости обратимость сохранится, кинетика процесса будет попрежнему определяться диффузией O_2 и H_2O_2 и величины $\varphi_{1/2}$ и b останутся неизменными. Однако в присутствии сильно адсорбирующихся анионов J' и CN' скорость электрохимического процесса делается настолько малой, что обратимость процесса нарушается, величина b возрастает и приближается к тем же значениям, которые наблюдаются в присутствии сильно адсорбирующихся анионов в кислых растворах $b \sim 0,040-0,050$).

Мы не будем здесь подробно останавливаться на второй волне кислорода, отображающей процесс восстановления H_2O_2 в H_2O, так как процесс этот не играет роли при потенциалах, близких к потенциалу саморастворения. Заметим только, что для реакции восстановления H_2O_2 в H_2O во всех вышеупомянутых растворах между величинами $\lg\left[\frac{(I_d)_{O_2}}{I_{O_2}} - 1\right]$ и $\varphi - \varphi_{1/2}$ сохраняется линейная зависимость. Как видно из табл. 2, природа аниона не влияет существенно на кинетику восстановления перекиси водорода в воду; наблюдается лишь различие между кислыми и щелочными растворами.

Мы рассмотрели зависимость анодного тока растворения ртути I_{Hg} и катодного тока восстановления кислорода I_{O_2} от состава раствора. При

стационарном потенциале φ_S, очевидно,

$$I_{Hg} = -I_{O_2} = I_S,$$

где I_S — сила тока саморастворения. Согласно (1) и (2), величины φ_S и I_S могут быть найдены из уравнений:

$$\varphi_S = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{I_S}{(I_d)_{Hg}} = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{\alpha F} \ln \left[\frac{|(I_d)_{O_2}|}{I_S} - 1 \right]. \qquad (6)$$

Уравнение (6) в общем случае приходится решать графическим путем. Выводы из него, однако, значительно упрощаются в двух предельных случаях, а именно, отсутствия концентрационной поляризации по кислороду при стационарном потенциале $[I_S \ll |(I_d)_{O_2}|]$, с одной стороны, и достижения предельного тока по кислороду при том же потенциале, — с другой $[I_S \sim |(I_d)_{O_2}|]$. В первом случае

$$\varphi_S = \frac{2}{2+\alpha} \varphi_0 + \frac{\alpha}{2+\alpha} \varphi_{1/2} + \frac{RT}{(2+\alpha) F} \ln \frac{|(I_d)_{O_2}|}{(I_d)_{Hg}}. \qquad (7)$$

уравнение (7), как легко убедиться, только по внешнему виду отличается от уравнения (6) предыдущего сообщения [1].

Во втором случае

$$\varphi_S = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{|(I_d)_{O_2}|}{(I_d)_{Hg}}. \qquad (8)$$

Уравнения (7) и (8) позволяют найти стационарный потенциал из величин, характеризующих анодную и катодную кривые. Мы характеризовали, однако, анодные кривые не величиной φ_0, а значением потенциала φ_a, соответствующим некоторому произвольному значению анодного тока I_a. Так как

$$\varphi_a = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{I_a}{(I_d)_{Hg}},$$

то вместо уравнений (7) и (8) можно также написать

$$\varphi_S = \frac{2}{2+\alpha} \varphi_a + \frac{\alpha}{2+\alpha} \varphi_{1/2} + \frac{RT}{(2+\alpha) F} \ln \frac{|(I_d)_{O_2}|}{I_a}; \qquad (9)$$

$$\varphi_S = \varphi_a + \frac{RT}{2F} \ln \frac{|(I_d)_{O_2}|}{I_a}. \qquad (10)$$

Как видно из уравнений (7) и (9) и (8) и (10), смещение величин φ_a и $\varphi_{1/2}$ вызывает сдвиг потенциала φ_S в ту же сторону; иначе говоря, стационарный потенциал электрода делается более отрицательным как при ускорении анодного, так и при замедлении катодного процессов. Полученные данные позволяют сделать количественное сопоставление уравнений (9) и (10) с результатами опыта. В растворах $2N\ H_2SO_4$, $2N\ H_2SO_4 + 1N\ KCl$, $2N\ H_2SO_4 + 0{,}062N\ KBr$, $2N\ H_2SO_4 + 0{,}31N\ KBr$ и $1N\ KOH$ $I_S < \frac{1}{2}|(I_d)_{O_2}|$ и φ_S вычислялся по формуле (9). В растворах $2N\ H_2SO_4 + 1N\ KBr$, $1N\ KOH + 0{,}5N\ KJ$, $1N\ KOH + 0{,}13N\ KCN$ и $1N\ KOH + 0{,}35N\ KCN$ $I_S > \frac{1}{2}|(I_d)_{O_2}|$, и расчет проводился по формуле (10). Результаты вычисления приведены в третьем столбце табл. 2.

Между вычисленными и наблюденными значениями φ_S имеется удовлетворительное согласие. При этом вычислении используются значения, характеризующие анодный и катодный процессы в отдельности в таких условиях, когда вторая реакция (т. е. в случае анодного процесса катодная реакция, и обратно) играет лишь подчиненную роль. Совпадение полученных значений стационарного потенциала, при котором скорости обоих процессов равны, показывает, что при одновременном протекании они не влияют друг на друга. Этим доказывается электрохимический механизм саморастворения ртути в исследованных средах.

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что по мере увеличения комплексообразующей способности и адсорбируемости анионов раствора, стационарный потенциал ртутного электрода сдвигается в отрицательную сторону.

Так, например, стационарный потенциал ртути в $2N\ H_2SO_4 + 1N\ KBr$ лежит на 0,180V отрицательнее стационарного потенциала ртути в $2N\ H_2SO_4 + 1N\ KCl$. Добавление к $1N$ KOH J′- и особенно CN′-ионов также резко сдвигает стационарный потенциал ртути в отрицательную сторону. В растворе $1N\ KOH + 0{,}35N\ KCN$ стационарный потенциал ртути на 0,475V отрицательнее, чем в растворе $1N$ KOH. В щелочной среде Cl′-, Br′- и CNS′-ионы не влияют на стационарный потенциал ртути и скорость ее растворения. Причина этого была уже разобрана выше.

Так как величина $(I_d)_{O_2}$ пропорциональна концентрации растворенного кислорода, то последний член в уравнениях (9) и (10) дает зависимость φ_S от концентрации кислорода. Как видно, при малой величине концентрационной поляризации по O_2, коэффициент перед логарифмом равен $\frac{RT}{(2+\alpha)F}$. На опыте было найдено, что при возрастании концентрации кислорода в щелочном растворе в 10 раз стационарный потенциал сдвинулся на 0,017, в то время как сдвиг, вычисленный по уравнению (9), составляет в этом случае 0,015.

Наряду со значениями φ_S в табл. 1 приведены также величины плотности тока саморастворения i_S. Измеренные силы тока I_S перечислялись на плотности тока. Величины i_S находились из значения тока кривой анодного растворения ртути в атмосфере водорода при потенциале φ_S. Пересчет от I_S на i_S производился следующим образом.

Поверхность капли S_t в момент времени t связана с поверхностью в момент отрыва капли S_τ соотношением: $S_t = S_\tau \tau^{-2/3} t^{2/3}$, где τ — период капания. Отсюда следует, что средняя поверхность капли $\bar{S}$ равна $\bar{S} = \frac{1}{\tau}\int S_\tau \tau^{-2/3} t^{2/3} dt = \frac{3}{5} S_\tau$ и плотность тока саморастворения $i_S = \frac{I_S}{\bar{S}} = \frac{5}{3}\frac{I_S}{S_\tau}$. В $2N\ H_2SO_4$ ток саморастворения ртути невозможно определить непосредственно по поляризационным кривым (рис. 1), так как I_S меньше тока заряжения. Поэтому мы нашли его по данным рис. 3: $I_S = I_{Hg}$ при $\varphi = \varphi_S$.

Плотность тока саморастворения при переходе от раствора $2N\ H_2SO_4$ к раствору $1N\ KOH + 0{,}13N\ KCN$ возрастает в 250 раз.

Однако, несмотря на резкий сдвиг стационарного потенциала ртути в отрицательную сторону как в кислой, так и в щелочной среде под действием анионов, образующих со ртутью комплекс, мы не смогли создать условий, в которых скорость растворения ртути полностью определялась бы диффузией кислорода на каплю, так как анионы, образующие со ртутью комплекс, одновременно тормозят реакцию восстановления кислорода.

Природа влияния анионов на величину тока саморастворения становится еще более ясной, если рассмотреть количественное выражение

I_S через φ_0 и $\varphi_{1/2}$. Согласно уравнению (6)

$$I_S = e^{-\frac{2\alpha}{(2+\alpha)}\frac{F}{RT}(\varphi_0-\varphi_{1/2})} (I_d)_{O_2}^{\frac{2}{2+\alpha}} (I_d)_{Hg}^{\frac{\alpha}{2+\alpha}}. \qquad (11)$$

Из уравнения (11), следует, что смещение φ_0 и $\varphi_{1/2}$ по-разному действует на изменение величины I_S. Величина I_S возрастает при сдвиге φ_0 в отрицательную сторону, но уменьшается при сдвиге $\varphi_{1/2}$ в том же направлении. Уравнение (11) применимо только при отсутствии концентрационной поляризации по кислороду, когда $I_S < |(I_d)_{O_2}|$. Наличие последней кладет верхний предел для возрастания I_S при увеличении скорости растворения ртути, так как величина I_S, очевидно, не может превысить $|(I_d)_{O_2}|$. По мере приближения к этому верхнему пределу величина I_S делается независимой от природы анодного процесса.

Выражаю искреннюю благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы при выполнении настоящей работы и участие в обсуждении полученных результатов.

Выводы

Показано, что анионы, образующие со ртутью комплексы, сдвигают стационарный потенциал саморастворения ртути в присутствии кислорода в отрицательную сторону. Скорость восстановления кислорода и определяющаяся ею скорость растворения ртути при этом соответственно возрастают.

Показано, что потенциал, соответствующий определенному значению тока анодного растворения ртути, характеризует прочность образующихся в растворе комплексов.

Даны соотношения, позволяющие рассчитать стационарный потенциал и величину тока саморастворения ртути из потенциала полуволны кислорода, потенциала анодного растворения ртути и величины токов диффузии кислорода и ртути. Вычисленные значения потенциала саморастворения сопоставлены с определенными на опыте. Удовлетворительное совпадение полученных результатов доказывает, что анодный и катодный процессы протекают независимо друг от друга.

Найдено, что анионы, образующие со ртутью комплексы и адсорбирующиеся на ее поверхности, сдвигают потенциал полуволны кислорода в отрицательную сторону как в кислых, так и в щелочных растворах. В последнем случае это смещение наблюдается только для наиболее сильно адсорбирующихся анионов, как J′ и CN′.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
31. III. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Багоцкая, Журн. физ. хмии 25, 459, 1951.
2. В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии 22, 1466, 1948; Н. Н. Мейман, Журн. физ. химии, 22, 1455, 1948.
3. В. С. Багоцкий и Д. Л. Мотов ДАН, 71, 501, 1950.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ХЛОРИДА ДИФЕНИЛИОДОНИЯ

Т. Л. Хоцянова и Ю. Т. Стручков

Кристаллы хлорида дифенилиодония изоморфны исследовавшимся нами ранее кристаллам иодида дифенилиодония $(C_6H_5)_2J - J$*. Проекция F-ряда для кристалла иодида дифенилиодония не позволила обнаружить атомов углерода; мы обратились к кристаллам хлорида, надеясь, что последние окажутся более удачным объектом.

Кристаллы, пригодные для исследования, получены медленным охлаждением насыщенного при кипячении спиртового раствора (из водного хуже). Хлорид растворим в воде заметно лучше иодида. Габитус кристаллов — длинные, уплощенные иглы без концевых граней. Длинное направление иглы — ось b. Простые формы $a\{100\}$ — пара узких граней — и $c\{001\}$ — пара широких граней.

Рентгенографирование кристаллов хлорида дифенилиодония проводилось на молибденовом излучении.

Параметры элементарной ячейки определялись по рентгенограммам качания и камеры фотографирования обратной решетки (КФОР). Оценка интенсивностей производилась методом шкал почернений по рентгенограммам КФОР (снятым при вращении вокруг оси b). Средняя ошибка оценки интенсивностей отражений типа hol составляет 18,5%. При пересчете интенсивностей отражения в структурные факторы F^2 учитывался лишь геометрический фактор, но не фактор поглощения. Кристаллы обладают следующими параметрами:

$a = 20{,}66 \pm 0{,}06$ Å

$b = 5{,}82 \pm 0{,}02$ Å, $V = 2360$ Å^3, $\rho_{\text{опытн}} = 1{,}67$,

$c = 20{,}11 \pm 0{,}07$ Å $Z = 8\,(7{,}54)$ $\mu = 30{,}8$ см$^{-1}$ (λMo),

$\beta = 102°40' \pm 1°$; $\rho_{\text{рентг}} = 1{,}78$; $M = 316{,}58$

Систематические погашения обнаружены в классе отражений hkl при $h + k \neq 2n$ и в классе hol при $h \neq 2n$ и $l \neq 2n$, что определяет пространственную группу $C\,2/c\,(C_{2h}^6)$. Как и в случае иодида дифенилиодония, пространственная группа C_s^4 (не отличающаяся по погашениям от выбранной) была отвергнута на основании анализа проекции $ac\,F^2$-ряда. Для нахождения координат (x и z) тяжелых атомов (J и Cl) мы воспользовались этой проекцией.

Рентгенограмма, представляющая собой развертку нулевой слоевой плоскости обратной решетки a^*c^*, содержала 157 отражений измеримой силы. При построении проекции ряда межатомных векторов было использовано 144 значения F_{hol}^2. Влияние обрыва в случае данного кристалла очень мало, так как при $\vartheta > 20-25°$ (съемка на λMo) не удается обнаружить отражений измеримой интенсивности. В проекции ac периоды по осям сокращаются вдвое; поэтому ряд строился для уменьшенной ячейки $a = {}^1/_2\, a$ и $c' = {}^1/_2 c$. Это относится и к дальнейшим расчетам; координаты также вычислялись для уменьшенной ячейки. Симметрия этого ряда описывается плоской группой C_2^I.

* См. этот номер, стр. 644

Число «вес» и координаты максимумов, которые должны выявиться в нашем случае, следующие

№ максимума	«Вес» максимума	Координаты максимума
1	Z_J^2	$2x_J$; $2z_J$
2	Z_{Cl}^2	$2x_{Cl}$; $2z_{Cl}$
3	$2Z_JZ_{Cl}$	$x_J - x_{Cl}$; $z_J - z_{Cl}$
4	$2Z_JZ_{Cl}$	$x_J + x_{Cl}$; $z_J + z_{Cl}$

Диаграмма ряда представлена на рис. 1. Ряд выявил четыре максимума, три из которых (*1*, *3* и *4*) соответствуют межатомным векторам J — J



Рис. 1. Диаграмма F_{hol}^2 - ряда. Обозначение максимумов в соответствии с текстом

и J — Cl. Максимум *2* не отвечает, однако, межатомному вектору Cl — Cl, а является, вероятно, результатом положения максимумов C — J и C — Cl. Отношение высот максимумов несколько не соответствует теоретическому. Координаты тяжелых атомов таковы:

$$x_J = 0{,}141; \quad z_J = 0{,}130; \quad x_{Cl} = 0{,}156; \quad z_J = 0{,}917.$$

Определение координат максимумов проводилось интерполяционным методом. Точность интерполирования составляет в среднем 0,002 (в долях параметров).

На основании этих значений координат были определены знаки структурных амплитуд F_{hol} и построена проекция ряда электронной плоскости на грань *ac*. Расчет проводился в предположении параллельности атомных кривых хлора и иода. В ряд вошли все 157 значащих опытных F_{hol}. Симметрия ряда C_2^1. Координаты атомов J и Cl из этого ряда:

$$x_J = 0{,}143; \quad z_J = 0{,}130; \quad x_{Cl} = 0{,}155; \quad x_{Cl} = 0{,}911.$$

Проекция ряда изображена на рис. 2. Максимумы, соответствующие легким атомам, на этой проекции не выявились.

С целью обнаружения легких атомов нами был построен «разностный ряд», т. е. такой ряд, коэффициентами которого являются величины Δ_{hol}.

Можно считать, что

$$|F_{hol}| = |F'_{hol} + \Delta_{hol}|.$$

Здесь F_{hol} — опытное значение структурной амплитуды, F'_{hol} — доля ее, вносимая атомами J и Cl, а Δ_{hol} — доля, вносимая атомами углерода. Знак и величина Δ_{hol} выбираются в предположении, что $|\Delta_{hol}| < |F'_{hol}|$.

Опытные значения структурных амплитуд и значения F'_{hol} рассчитаны при учете J и Cl. При расчете в табличную f-кривую для хлора вводилась температурная поправка $M = e^{-B}$, где $B = 3\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)^2$.

Такой Δ_{hol}-ряд при условии точного определения значений F_{hol} (и притом в абсолютных единицах) и хорошей сходимости должен выявить все легкие



Рис. 2. Диаграмма F_{hol}-ряда

(и только легкие) атомы. Однако мы не смогли расшифровать полученную картину. Это может объясняться либо наложением максимумов в проекции, либо несовершенством самого ряда. Возможные причины этого несовершенства состоят в следующем.

1) Заметная ошибка в определении F_{hol} (например, из-за неучета фактора поглощения).

2) Приблизительность перевода F_{hol} в абсолютные единицы. Этот перевод проводился в предположении, что

$$\sum |F'_{hol}| = \sum |F_{hol}|.$$

3) Неправильное определение знаков ряда слабых отражений, для которых возможен случай $|\Delta_{hol}| \geqslant |F'_{hol}|$ и $|\Delta_{hol}| > |F_{hol}|$.

В дальнейшем исследование структуры хлорида дифенилиодония будет продолжено методом построения трехмерных рядов.

Выводы

1. Кристаллы хлорида оказались изоморфными кристаллами иодида: $a = 20{,}66$; $b = 5{,}82$; $c = 20{,}11$ Å; $\beta = 102°40'$; $Z = 8$; пространственная группа $C\,2/c$.

2. Построением проекции F^2- и F-ряда на грань ac найдены следующие значения координат тяжелых атомов:

$$x_J = 0{,}143; \quad z_J = 0{,}130; \quad x_{Cl} = 0{,}155; \quad z_{Cl} = 0{,}911.$$

Академия Наук СССР
Институт органической химии
Москва

Поступила
4. IV. 1951

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРИДА КАЛЬЦИЯ

В. А. Шушунов и А. И. Шафиев

В ряде работ, посвященных исследованию кинетики топохимических реакций металлов с газами [1] и сплавов с парами галоидалкилов [2, 3], обнаружена область температур с «отрицательным» температурным коэффициентом скорости химического процесса. Скорость реакции в этой области изменения температуры уменьшается с нагреванием.

Такое ненормальное протекание топохимических процессов объясняется в цитированных работах образованием неустойчивого промежуточного продукта реакции. С целью подтверждения этого предположения было предпринято данное исследование.

Известно, что металлический кальций реагирует с водородом со значительной скоростью уже при 200° С. Если же металл был приготовлен в виде чрезвычайно мелкокристаллической массы путем его растворения в жидком аммиаке и последующем испарении NH_3, то взаимодействие кальция с водородом происходит со значительной скоростью уже при комнатной температуре [4].

В результате этой реакции образуется гидрид кальция — CaH_2, представляющий собой типичное солеобразное соединение двукратно положительно заряженного иона кальция с двумя отрицательно заряженными ионами водорода.

Гидрид кальция является весьма реакционноспособным соединением, но он довольно устойчив к нагреванию. Заметная его диссоциация в вакууме на водород и металл происходит только в области температур выше 500° С [4]. Это обстоятельство дает нам основание пренебречь скоростью обратной реакции при исследовании кинетики реакции образования гидрида кальция, проводимой при давлении водорода порядка 10—20 мм рт. ст. и температурах, более низких чем 500° С.

Реакция образования CaH_2 по своему механизму представляется весьма простой: один атом металла присоединяет одну молекулу водорода, что сопровождается образованием также только одной молекулы гидрида кальция. Это превращение ведет к образованию новой химической связи Ca — H, имеющей электростатический характер. В соответствии с этой схемой механизма реакции кальция с водородом мы не должны ожидать образования промежуточных продуктов, обуславливающих наличие области температур с отрицательным температурным коэффициентом скорости гетерогенного химического процесса.

Методика эксперимента

Приготовление и очистка исходных веществ. Для проведения наших опытов мы пользовались в качестве исходного металла кальцием марки «чистый». С целью дальнейшей его очистки металл перегонялся при 850—900° С в кварцевой трубке при давлении порядка 10^{-4} рт. ст. Перегнанный таким способом кальций все же содержал следующие примеси: 0,03% Al, 0,27% Fe, 0,06% Mg и 0,43 Si. Анализ металла на натрий и калий дал отрицательные результаты. При перегонке пары кальция конденсировались в виде крупных более или менее плотно сросшихся между собой кристаллов.

Водород был приготовлен путем растворения алюминия в концентрированной щелочи [5] и сушился при пропускании газа через две последовательно соединенные ловушки, погруженные в жидкий воздух.

Кислород мы получали при термическом разложении марганцевокислого калия и сушили так же, как водород.

Пары воды очищались от примесей растворенного азота и кислорода путем двукратного вымораживания и последующей откачки этих газов.

Использованная аппаратура и порядок проведения опыта. Мы изучали кинетику реакции водорода с кальцием, перегнанным в виде тонкой пленки на внутреннюю стенку шарика реакционного сосуда, сделанного из тугоплавкого стекла (пирекс). Подробное описание последовательности проведения опытов было изложено нами ранее [6], здесь же мы отметим лишь некоторые детали, имеющие отношение только к данной работе.

Мы обнаружили, что если металл перегонялся в реакционном сосуде, погруженном в жидкость комнатной температуры (как это делалось нами в других случаях), то образующаяся металлическая пленка часто отставала от поверхности стеклянного сосуда. Если же кальций перегонялся при отсутствии охлаждающей жидкости, то шарик реакционного сосуда нагревался при этом до 60—80° С, и металлическая пленка уже не коробилась при дальнейшем проведении опыта. По этой причине мы во всех наших опытах готовили металлические пленки путем перегонки кальция в реакционном сосуде при отсутствии охлаждающей жидкости.

В качестве термостата мы использовали сравнительно большой железный тигель, который был наполнен сплавом Вуда или оловом и помещен в тигельную печь. Так как реакция при наших условиях протекала быстро, то температура за время проведения опыта изменялась только на 1—2°, что нас вполне удовлетворяло. Температура измерялась ртутным термометром.

Результаты эксперимента

Характер протекания процесса. Реакция кальция с водородом может быть выражена следующим уравнением:

$$Ca + H_2 = CaH_2. \qquad (I)$$

Образование гидрида кальция мы доказали следующим образом. Проводилась реакция $Ca + H_2$ при 250° С до прекращения понижения давления водорода. Зная давление газа до и после реакции и перепускной коэффициент при этой температуре, а также объем реакционного сосуда, мы рассчитали из этих данных количество прореагировавшего водорода. Затем, разложив гидрид кальция водой, мы оттитровывали образовавшийся гидрат кальция раствором 0,2 *N* соляной кислоты и тем самым определили количество кальция, вступившего в реакцию с водородом. При сопоставлении этих данных нами были получены результаты, позволившие объяснить 98% падения давления водорода образованием гидрида кальция.

Гидрид кальция представляет собой светлосерую мелкокристаллическую массу, сохраняющую форму металлического образца. Он обладает довольно значительной твердостью, но хрупок и может быть истолчен в порошок.

В наших опытах реакция кальция с водородом протекала с максимальной скоростью в начальный момент и постепенно уменьшающейся с течением времени. На рис. 1 изображено несколько кинетических кривых, показывающих, как происходило падение давления водорода со временем реакции.

Мы установили, что если начальное давление водорода было не больше 10 мм рт. ст., а температура выше 200° С, то скорость процесса изменялась по кинетическому закону реакции первого порядка

$$-\frac{dp}{dt} = kp. \qquad (1)$$

С ростом начального давления наблюдалась тенденция повышения порядка реакции. В том случае когда температура была ниже 200° С, то и для реакции с начальным давлением в 10 мм рт. ст. мы наблюдали некоторое понижение константы скорости со временем реакции. Для выяснения такого явления нами проведено два последовательных опыта при определенной температуре на одной и той же пленке из перегнанного кальция.

Эти опыты были выполнены следующим образом. При постоянной температуре проводилась реакция кальция с водородом почти до полного исчезновения газа (опыт 1). Затем остаток газа откачивался и впускалась новая порция водорода до того же начального давления. Потом,

как обычно, определялось понижение давления газа со временем (опыт 2). Опыты при другой температуре аналогичным образом проводились с новой металлической пленкой.

Результаты таких экспериментов сведены в табл. 1.

Таблица 1

$p_0 = 10$ мм рт. ст.

$-\Delta p$ мм / t сек.	$T=122°C$ Опыт 1	$T=122°C$ Опыт 2	$-\Delta p$ мм / t сек.	$T=176°C$ Опыт 1	$T=176°C$ Опыт 2	$-\Delta p$ мм / t сек.	$T=222°C$ Опыт 1	$T=222°C$ Опыт 2	$-\Delta p$ мм / t сек.	$T=344°C$ Опыт 1	$T=344°C$ Опыт 2
0	0,0	0,0	0	0,0	0,0	0	0,0	0,0	0	0,0	0,0
10	1,1	0,4	2	1,8	1,2	1	1,6	1,6	1	5,3	4,8
20	1,9	0,8	4	3,1	2,1	2	2,5	2,5	2	6,6	6,2
40	3,4	1,7	6	4,0	3,2	3	3,3	3,4	3	7,9	7,4
60	4,5	2,3	8	5,1	4,1	4	3,9	4,0	4	8,7	8,4
80	5,4	2,9	10	5,8	4,8	5	4,5	4,6	6	9,5	9,4
100	6,1	3,5	12	6,6	5,5	6	5,5	5,5	8	10,0	9,9
120	6,8	4,0	14	7,0	6,1	8	6,6	6,5			
150	7,3	4,8	16	7,5	6,5	10	7,3	7,2			
180	8,0	5,3	20	8,3	7,5	12	8,1	7,9			
						14	8,5	8,2			
						16	8,8	8,5			
						20	9,2	9,0			

Для оценки интенсивности образования гидрида кальция мы пользовались константой скорости, вычисленной по формуле (1), или же периодом

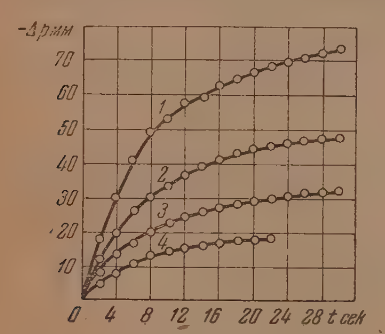


Рис. 1. Падение давления водорода со временем реакции Ca + H_2. Кривые 1, 2, 3 и 4 сняты при p_0, равном 110, 50, 35 и 20 мм рт. ст. соответственно, $T = 250°$ C

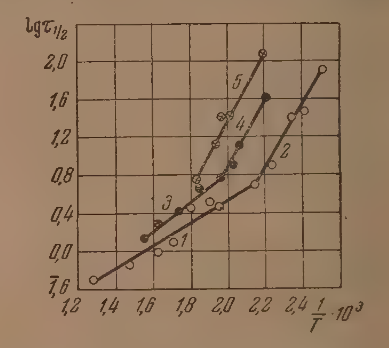


Рис. 2. Зависимость времени половинного превращения от температуры. Прямые 1 и 2 сняты при $p_0 = 10$ мм рт. ст.; 3 и 4 — при $p_0 = 50$ мм рт. ст. и прямая; 5 — при $p_0 = 100$ мм рт. ст.

половинного превращения, т. е. временем, за которое начальное давление газа понижалось в два раза. Как будет показано ниже, скорость реакции кальция с водородом при некоторых условиях проведения опыта может полностью определяться скоростью диффузии газа w_g через гидридную пленку. Для этого случая мы будем иметь выражение:

$$w_g = K \frac{c - c'}{c_0 - c}. \qquad (2)$$

Здесь K — коэффициент пропорциональности, c_0 — начальная концентрация газа, c — концентрация газа на внешней стороне пленки и c' — кон-

центрация газа к моменту времени t на поверхности раздела кальция и гидрида.

Определить скорость диффузии w_g, однако, в этом случае мы не можем, так как нам неизвестно значение c', которое изменяется со временем по другому закону, чем c. Это обстоятельство заставило нас в ряде случаев характеризовать интенсивность процесса через период половинного превращения $\tau_{1/2}$.

Зависимость скорости реакции от температуры. В наших опытах реакция кальция с водородом протекала со значительной скоростью, начиная со 120° С. Если же мы проводили реакцию при более высокой температуре, то интенсивность процесса заметно возрастала. Начиная с 400° С, образование гидрида кальция происходит с исключительно большой скоростью.

Мы изучили зависимость времени половинного превращения от температуры в значительной области изменений последней. Полученные нами экспериментальные данные представлены на рис. 2 в виде графиков, построенных в координатах $\lg \tau_{1/2}$ и $1/T$.

Мы установили, что каждой серии опытов с постоянным начальным давлением p_0 отвечает отдельная прямая; чем больше значение p_0, тем выше она расположена. При сравнительно низких начальных давлениях газа прямая, передающая зависимость $\lg \tau_{1/2}$ от $1/T$, имеет перелом при определенном значении температуры. С ростом начального давления водорода этот перелом смещается в область более высоких температур. Для реакции, проведенной при $p_0 = 10$ мм рт. ст., мы построили также график в координатах $\lg k$ и $1/T$, где k — константа скорости, вычисленная по формуле (1) за первую секунду взаимодействия газа с металлом. При этом мы обнаружили перелом прямой, выражающей зависимость

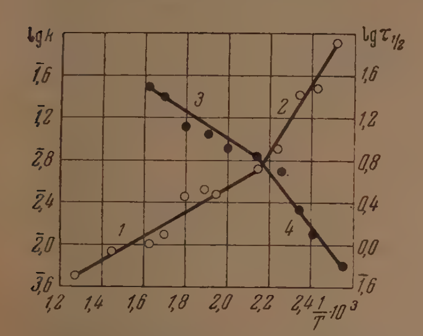


Рис. 3. Зависимость времени половинного превращения и константы скорости от температуры для реакции $Ca + H_2$ при $p_0 = 10$ мм рт. ст.

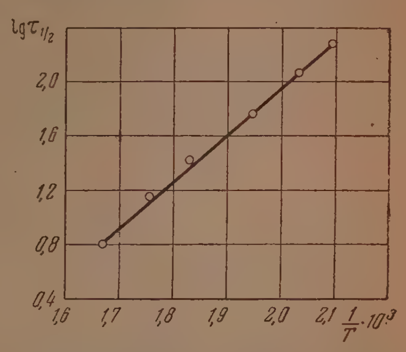


Рис. 4. Зависимость времени половинного превращения от температуры для реакции с компактным металлом $p_0 = 300$ мм рт. ст.

$\lg k = f_1(1/T)$, как раз при той же температуре, при которой наблюдается перелом прямой для зависимости $\lg \tau_{1/2} = f(1/T)$ (рис. 3).

Проведенные аналогичным образом опыты над реакцией водорода с компактным металлом, поверхность которого покрыта толстой пленкой гидрида, показали, что на прямой $\lg \tau_{1/2} = f(1/T)$ перелом отсутствует (рис. 4).

Линейная зависимость $\lg k$ и $\lg \tau_{1/2}$ от обратной температуры позволила нам вычислить по закону Аррениуса энергию активации. Для низкотемпературной области значение определенной нами энергии активации практически не зависит от начального давления газа. Из наклона прямых *2*, *4* и *5* (рис. 2) определено значение E, равное 15 000 кал/моль; из наклона прямой рис. 4 — $E = 15\,200$ кал/моль. Несколько меньшее значение E мы получили из наклона прямой *4* (рис. 3), равное 12 000 кал/моль.

Для высокотемпературного участка прямых $\lg \tau_{1/2} = f(1/T)$, вычисленное таким способом значение энергии активации повышается с увеличением начального давления газа.

Для прямых *1* и *3* (рис. 3) она равна 5500 и 5700 кал/моль соответственно. Значение энергии активации, вычисленное из наклона прямой *3* (рис. 2), равно 7200 кал/моль. Здесь прямая *3* выражает зависимость $\lg \tau^{1/2} = f\ (1/T)$ для реакции с начальным давлением газа, равным 50 мм рт. ст.

Таблица 2

$p_0 = 50$ мм рт. ст. $T = 300°$ C

% O_2	Начальная скорость мм/сек	% H_2O	Начальная скорость мм/сек
0	10,0	0	10
0,5	4,2	0,5	1,3
0,5	4,0	0,5	1,7
1	0,25	1	0,15
1	0,25	1	0,3
1	0,3	2	0,15
2	0,2	2	0,15
2	0,15	2	0,10
5	0,1	5	0,15
5	0,1	5	0,15
10	0,1	8	0,2
10	0,1	8	0,2
10	0,2		

Влияние примесей на скорость реакции. Мы сочли целесообразным изучить влияние примесей кислорода и паров воды к водороду на скорость образования гидрида кальция. Эти примеси чаще всего присутствуют в виде загрязнений водорода и их наличие в газе определенным образом может влиять на скорость основной реакции. Во всех случаях наших опытов над реакцией кальция с водородом, содержащим добавки кислорода или воды, наблюдалось менее интенсивное протекание процесса, чем это имело место в случае чистого водорода.

Такую закономерность легко можно заметить из данных табл. 2.

Из табл. 2 видно, что добавки 0,5 объемных процентов кислорода к водороду понижают скорость реакции в 2,5 раза, а такого же количества воды — в 6 раз. Однако дальнейшее увеличение концентрации примесей от 1 объемного процента и выше уже не ведет к последующему, сколько-нибудь заметному угнетению процесса.

Обсуждение результатов эксперимента

Характер кинетических кривых — $\Delta p = f(t)$ дает основание сделать заключение, что в наших опытах реакция начинается сразу по всей поверхности металла. Это видно уже из того, что скорость падения давления водорода имеет максимальное значение в начальный момент реакции и затем постепенно уменьшается со временем. Отсутствие при этом самоускорения обусловлено тем, что продукт реакции — гидрид кальция — не катализирует топохимический процесс. Таким образом при отсутствии осложняющих факторов скорость взаимодействия водорода с кальцием одинакова как на чистой поверхности металла, так и на межфазовой поверхности, разделяющей гидрид и металл. Она зависит, следовательно, только от концентрации водорода, температуры, наличия примесей и т. д.

Образование плотной пленки гидрида кальция на поверхности металла определенным образом влияет на скорость процесса, а именно, оно более или менее сильно понижает скорость реакции. Замедление реакции, обусловленное диффузией газа через защитную пленку, особенно легко понять, если учесть сравнительно малую разницу в удельных весах кальция (1,5 г/см³) и его гидрида (1,7 г/см³). Так как гидрид кальция CaH_2 представляет собой сплошную, плотно прилегающую к металлу мелкокристаллическую массу, то, естественно, водород сначала должен проникнуть сквозь эту пленку, и уже потом его молекулы имеют возможность вступить в химическую реакцию с кальцием. Соотношение скоростей диффузии и химического процесса зависит от конкретных условий проведения опыта: температуры, толщины гидридной пленки и т. д.

Остановимся на этом более подробно.

Как уже было отмечено ранее, скорость реакции в серии опытов с начальным давлением в 10 мм рт. ст. описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка. Мы заметили, что при температуре ниже 200° С наблюдалось систематическое понижение значения константы скорости со временем реакции; при более высокой температуре, однако, этого явления не обнаружено. Когда мы проводили реакцию при более высоком давлении, то увеличение порядка реакции при этом становилось еще отчетливей. Так для серии опытов в определенной области изменения температуры с начальным давлением водорода, равным 50 мм рт. ст., реакция описывалась следующим эмпирическим уравнением:

$$-\frac{dp}{dt}=kp^{3/2}. \qquad (3)$$

Такое изменение порядка реакции обусловлено увеличением толщины пленки конечного продукта превращения и вызванное этим понижение скорости суммарного процесса.

Скорость диффузии газов через сплошную пленку описывается уравнением, аналогичным уравнению (2):

$$-\frac{dp}{dt}=\frac{D}{l}(p-p'), \qquad (4)$$

где D — величина, пропорциональная коэффициенту диффузии, l — толщина пленки, через которую происходит диффузия, p и p' — давление диффундирующего газа с обеих сторон гидридной пленки.

Когда реакция начинается на чистой поверхности кальция, то ее скорость в первое время описывается кинетическим уравнением (1). Во время реакции образуется пленка из гидрида, толщина которой в зависимости от скорости химического процесса более или менее быстро увеличивается. Через некоторое время эта пленка становится такой, что скорость диффузии водорода через нее делается сравнимой со скоростью химической реакции. С дальнейшим превращением диффузия все больше и больше замедляет процесс, пока ее скорость не станет много меньше скорости химической реакции. Это, в свою очередь, обуславливает повышение порядка реакции между газом и металлом.

Когда же пленка гидрида, образовавшегося в результате нескольких опытов, проведенных на одном и том же металлическом образце, делается настолько толстой, что ее увеличением в результате последующего отдельного опыта можно пренебречь, то, приняв $l=\text{const}$ в формуле (4), мы получим уравнение, сходное с выражением (1). В этом случае $p'\approx 0$, и скорость диффузии, так же как и в случае химической реакции первого порядка, линейно зависит от давления, что мы наблюдали в своих опытах.

Скорость диффузии газов через сплошную перегородку, аналогично скорости химической реакции, растет с температурой по экспоненциальному закону [7]:

$$w_g=\frac{D_0}{l}e^{-E_g/RT}(p-p'). \qquad (5)$$

Здесь D_0 — постоянная, не зависящая от температуры, l — толщина перегородки и E_g — энергия активации диффузии, так называемая энергия «разрыхления решетки», поскольку у нас газ диффундирует через кристаллы гидрида кальция [7].

Так как энергия активации диффузии E_g в нашей реакции заметно отличается по своему численному значению от кажущейся энергии активации химической реакции E, то исследуя зависимость скорости суммарного процесса от температуры, мы определили E и E_g каждую в отдельности.

Построив графики в координатах $\lg \tau_{1/2}$ и $1/T$, а также $\lg k$ и $1/T$, где k — константа скорости реакции, вычисленная по уравнению (1) при $p_0=10$ мм рт. ст. за первую секунду реакции, мы заметили, что они

состоят каждый из двух пересекающихся между собой отрезков прямой. Отрезки прямой *1* и *3* характеризуют зависимость скорости химической реакции от температуры, а отрезки *2* и *4* — ту же зависимость для диффузии (рис. 3).

Что при низкой температуре скорость падения давления водорода в данной серии опытов определяется скоростью диффузии, видно из следующих фактов. Мы проводили реакцию между водородом и кальцием при температуре 120 — 180° С, причем начальное давление газа было сравнительно небольшим и равным 10 мм рт. ст. Когда реакция закончилась, на что указывало падение давления водорода практически до нуля, мы таким же образом провели ее вторично на той же металлической пленке. При сравнении скоростей первично и вторично проведенной реакции было легко заметить, что второй раз реакция шла значительно медленнее (табл. 1).

Такое явление можно объяснить следующим образом. Во-первых, скорость реакции понижается с количеством прореагировавшего газа в результате уменьшения истинной поверхности металла. Во-вторых, такое понижение скорости обусловлено образованием плотной пленки из гидрида кальция, затрудняющей доступ газа к поверхности металла. Чтобы решить, какое из этих предположений справедливо, мы провели аналогичные опыты при более высокой температуре. Оказалось, что при этих условиях можно привести два и даже три опыта на одной и той же пленке без заметной разницы в скоростях реакции (табл. 1).

Если бы понижение скорости реакции при повторном проведении ее на той же самой пленке было обусловлено уменьшением поверхности металла, то это явление не должно было исчезать с повышением температуры, так как другие условия проведения опыта оставались неизменными. Результаты эксперимента, таким образом, подтверждают второе предположение, объясняющее замедление реакции образованием плотной пленки из гидрида кальция.

Если химический процесс, протекающий при низкой температуре, находится в диффузионной области, то это доказывает, что в данном случае $E_g > E$. Исходя из такого положения, мы должны ожидать перехода этого процесса в кинетическую область при более высокой температуре. Такому переходу соответствует точка пересечения отрезков прямой, выражающей зависимость $\lg \tau_{1/2} = f(1/T)$ или $\lg k = f_1(1/T)$.

Из наклона прямых *1* и *3* рис. 3 мы определили кажущуюся энергию активации химического процесса, которая оказалась равной соответственно 5500 и 5700 кал/моль. Следует заметить, что эти значения весьма близки, хотя толщина гидридной пленки, образовавшейся за первую секунду, должна быть в 2 — 3 раза меньше, чем за время $\tau_{1/2}$. К такому выводу мы пришли, оценивая толщину гидридной пленки по падению давления. Это указывает на то, что через такую пленку водород диффундирует весьма легко и что эта диффузия не сказывается на скорости химического процесса. Если же пленка становится толще, то здесь уже начинает сказываться диффузия. Так, вычисленное из прямой *3* рис. 2 значение E равно 7200 кал/моль, т. е. на 1500 кал/моль больше, чем это имело место в опытах с $p_0 = 10$ мм рт. ст.

Кроме того, как видно из рис. 2, точка пересечения прямых, выражающих зависимость $\lg \tau_{1/2} = f(1/T)$ с ростом толщины пленки, что равнозначно $\tau_{1/2}$ для реакции при более высоком начальном давлении газа, смещается в область высоких температур. Это опять подтверждает то, что в низкотемпературной области суммарный процесс определяется диффузией.

С дальнейшим увеличением начального давления газа или толщины пленки гидрида мы наблюдали еще большее смещение диффузионной области в сторону высоких температур (рис. 3 и 4).

Значение величины E_g, вычисленное из наклона прямых *2*, *4* и *5*

(рис. 2), а также прямой рис. 4, практически одинаково и равно 15 000 кал/моль. Подобное вычисление из наклона прямой *4* (рис. 3) дало 12 000 кал/моль. Разность составляет 3000 кал/моль, что заметно превышает ошибку в эксперименте. Надо полагать, что эта разница обусловлена переходом реакции из кинетической в диффузионную область. Падение давления водорода за первую секунду реакции в этой области температур составляло от 0,3 до 1,0 мм рт. ст., что соответствовало образованию пленки гидрида толщиной порядка 300—1000 молекулярных слоев. По всей видимости такая пленка из продукта реакции слишком тонка, и процесс заметную долю измеряемого времени находился в кинетической области, что послужило причиной понижения E_g.

Нужно особенно отметить то, что скорость данной реакции подчиняется закону Аррениуса вплоть до температуры заметной термической диссоциации CaH_2. Так, прямая *1* рис. 2 показывает, что эта закономерность сохраняется до температуры 530° С, при которой, согласно последним литературным данным [4], упругость диссоциации гидрида кальция равна 0,12 мм рт. ст. Мы обнаружили, что реакция кальция с водородом идет весьма быстро также и при еще более высокой температуре, но из-за трудности в проведении эксперимента подробных исследований в этой области температур не производили.

Рост скорости взаимодействия кальция с водородом при нагревании вплоть до температуры заметной термической диссоциации гидрида доказывает, что наличие в ряде химических процессов области температур с «отрицательным» температурным коэффициентом скорости [1—3] не может быть объяснено диссоциацией конечного продукта превращения. Отсутствие такой области температур для обсуждаемой реакции, по нашему мнению, обусловлено тем, что в процессе взаимодействия кальция с водородом не образуются промежуточные продукты типа радикалов.

Изученное нами влияние примесей кислорода и паров воды к водороду показало, что эти добавки сильно тормозят основную реакцию. Такое влияние этих примесей, вероятно, обусловлено образованием окисной пленки, через которую при условиях наших опытов водород диффундирует значительно медленнее, чем через гидридную пленку.

Выводы

1. Реакция кальция с водородом в области температур 120—530° С протекает без самоускорения. Скорость этого процесса при некоторых условиях полностью определяется скоростью диффузии водорода через гидридную пленку.

2. Определение температурной зависимости скорости взаимодействия кальция с водородом показало, что температурный коэффициент скорости химической стадии процесса значительно меньше соответствующего коэффициента диффузионной стадии. Кажущаяся энергия активации химического процесса равна 5500 кал/моль, а энергия активации диффузии — 15 000 кал/моль.

3. Установлено, что примеси кислорода и паров воды к водороду понижают скорость реакции кальция с водородом.

Горьковский государственный университет

Поступила 8. IV. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Шушунов, Журн. физ. химии, 23, 1322, 1328, 1950.
2. Л. И. Авраменко, М. И. Гербер, М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, Журн. физ. химии, 20, 1347, 1946.
3. М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, Журн. физ. химии, 22, 145, 161, 1948.
4. W. C. Johnson, M. F. Stubbs, A. E. Sidwell a. A. Pechukas, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 318, 1939.
5. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 1947, стр. 113.
6. В. А. Шушунов и А. П. Ауров, Журн. физ. химии, 25, 13, 1951.
7. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ИИЛ, 1948.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА РЕАКЦИЮ КОНДЕНСАЦИИ АЦЕТОНА

Л. Ф. Верещагин и М. К. Матвеева

Как известно, при атмосферном давлении в присутствии щелочных агентов, ацетон конденсируется с образованием диацетонового спирта:

$$CH_3-CO-CH_3+CH_3-CO-CH_3 \rightarrow (CH_3)_2C(OH)-CH_2-CO-CH_3. \qquad (1)$$

Обычно в качестве конденсирующих агентов применяются гидроокиси щелочных [1, 2] и щелочноземельных [3, 4] металлов, окислы металлов [5] и органические основания [6]. В присутствии воды или органических растворителей, применяемых при конденсации ацетона, реакция не идет далее образования диацетонового спирта, при отсутствии же последних — конденсируются три молекулы ацетона, образующие триацетондиалкаголь [7, 8]:

$$(CH_3)_2C(OH)-CH_2-CO-CH_3+CH_3-CO-CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_2C(OH)-CH_2-CO-CH_2-C(OH)(CH_3)_2 \qquad (2)$$

Попытки конденсации ацетона при давлениях до 200 атм и температурах 350—500° [8] привели к образованию, главным образом, мезитилена, небольших количеств окиси мезитила и изофорона и значительному количеству терпеновых углеводородов.

Изучение химической кинетики конденсации ацетона показало [6], что конденсация ацетона и разложение диацетонового спирта являются обратимыми процессами, приводящими к равновесию между этими двумя веществами. Равновесие сильно сдвинуто в сторону ацетона и отвечает содержанию диацетонового спирта 5—10%. Оба эти процесса катализируются ионами OH^-, при этом скорость конденсации ацетона и скорость разложения диацетонового спирта не зависят от количества катализаторов, а являются функцией концентрации ионов OH^- и приблизительно пропорциональны последней.

Равновесие сильно зависит от температуры и сдвигается при повышении ее от 0 до 25° в сторону диацетонового спирта; дальнейшее повышение температуры реакции до 50° сдвигает равновесие снова в противоположную сторону [9].

Подсчет энергии активации разложения диацетонового спирта под действием водного раствора едкого натра показал, что с повышением температуры от 0 до 30° энергия активации растет и достигает 17 240 кал при 30°, при дальнейшем повышении температуры энергия активации реакции падает и при 45° становится равной 16 720 кал, как это видно на рис. 1.

В данной работе мы ставили своей задачей исследование влияния сверхвысокого давления на реакцию конденсации ацетона как с точки зрения

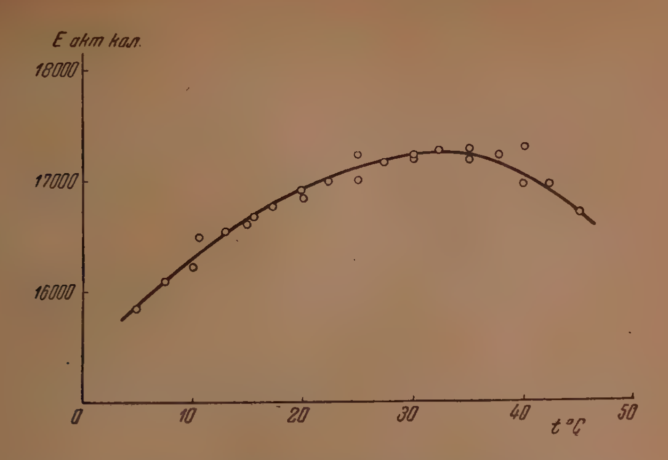


Рис. 1. Зависимость энергии активации разложения диацетонового спирта от температуры под действием водного раствора едкого натра

кинетики этой реакции, так и характера образующихся продуктов конденсации.

Экспериментальная часть

Исследование проводилось при помощи установки непрерывного действия, изображенной на рис. 2. Как это видно на представленном рисунке, реакционный аппарат состоит из трех цилиндров, расположенных один над другим и соединенных между собой стальными патрубками. Верхний цилиндр *6* служил одновременно ресивером

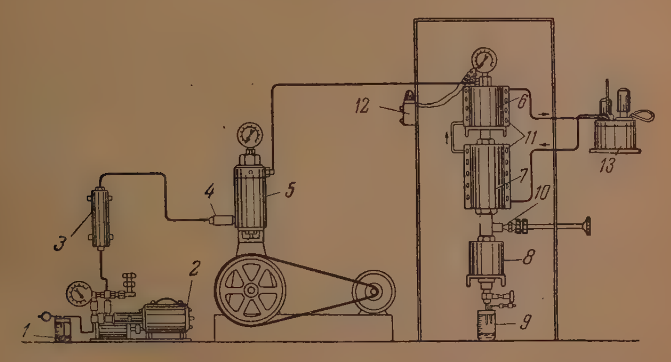


Рис. 2. Схема установки для конденсации ацетона

и подогревателем поступающего в реактор ацетона. Средний цилиндр *7* представлял собой собственно реактор, внутрь которого, в случае необходимости, вставлялся сетчатый цилиндр, наполненный катализатором. Нижний цилиндр *8* играл роль холодильника. Регулирование скорости прохождения ацетона через реактор осуществлялось при помощи игольчатого вентиля *10*, расположенного между средним и нижним цилиндрами.

Обогрев реактора и подогревателя осуществлялся при помощи масла, циркулирующего через рубашки *11*, расположенные на этих цилиндрах. Температура масла регулировалась ультратермостатом с точностью ± 0,5°.

Давление в реакционном сосуде создавалось при помощи гидравлического компрессора *5*, описанного ранее [10]. Предварительное сжатие ацетона до 100—120 атм производилось при помощи насоса *2*.

Давление в реакторе регулировалось автоматически при помощи специального устройства *12*, позволявшего автоматически включать насос и компрессор, как только

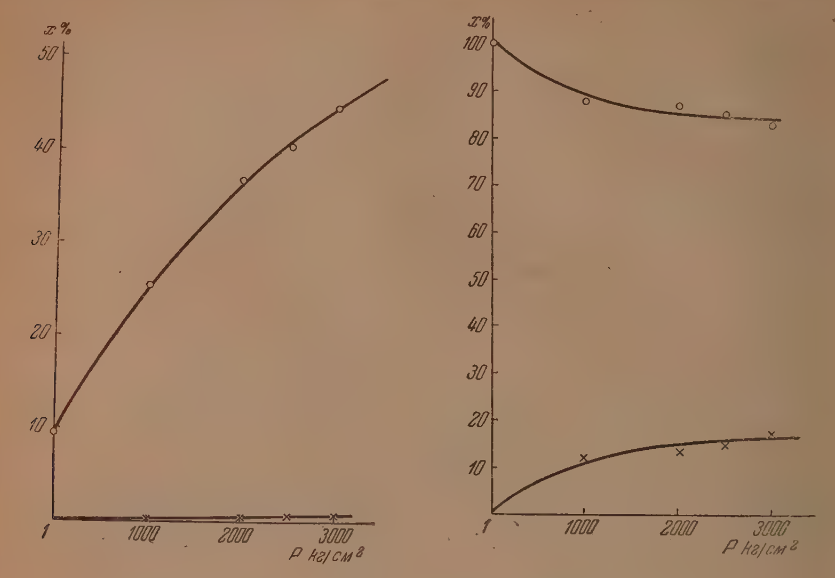


Рис. 3. Влияние давления на выход продуктов конденсации ацетона

Рис. 4. Влияние давления на состав продуктов конденсации ацетона

давление падало на 25—50 атм, и выключавшей их при достижении в реакторе нужного давления. Для более плавного поступления ацетона из насоса в гидрокомпрессор между ними устанавливался ресивер *3*. Для удаления возможных механических загрязнений в ацетоне, перед компрессором устанавливался фильтр *4*.

Ацетон перед употреблением в реакцию перегонялся над щелочным перманганатом, сушился хлористым кальцием и вторично перегонялся над безводным поташом. Очищенный, таким образом, ацетон имел показатель преломления $n_D^{20} = 1,3595$; $d_4^{20} = 07916$. Конденсация ацетона проводилась на описанной установке в следующем порядке. Ацетон из градуированной склянки *1* засасывался в питательной насос *2*, сжимался до давления 100—200 атм и, пройдя через ресивер *3* и фильтр *4*, поступал в гидравлический компрессор *5*. В компрессоре ацетон сжимался до требуемого давления и направлялся в ресивер *6*, служащий одновременно подогревателем, и затем в реактор *7* (заполненный кусочками гидроокиси бария). Из реактора реакционная смесь поступала в холодильник *8* и, пройдя его, собиралась в градуированном приемнике *9*.

Скорость прохождения ацетона через реактор определялась как по количеству израсходованного ацетона, так и по количеству собранного продукта реакции. По окончании реакции реакционная смесь взвешивалась и сушилась безводным сернокислым натрием. Не вошедший в реакцию ацетон отгонялся при температуре 45—50° и небольшом разрежении. Остаток в колбе разгонялся в вакууме.

Первая фракция кипела при 54—56° при остаточном давлении 9 мм, что отвечает диацетоновому спирту. Перед анализом вещество перегонялось вторично в вакууме.

0,4920 г вещ.; 1,1175 г CO_2; 0,4540 г H_2O,
0,4885 г вещ.; 1,1055 г CO_2; 0,4545 г H_2O.

Найдено процентов: C — 61,98; 61,76; H — 10,32; 10,41. $C_6H_{12}O_2$. Вычислено процентов: C — 62,07; H — 10,34.

Вторая фракция кипела при 115—118° при остаточном давлении 9 мм. При охлаждении собранный продукт закристаллизовался в бесцветные кристаллы. После двукратной перекристаллизации из циклогексана кристаллический продукт плавился при 56,5—57°. По литературным данным [7] температура плавления триацетонового спирта 57°.

0,3355 г вещ.; 0,7604 г CO_2; 0,3020 г H_2O,
0,7990 г вещ.; 1,7959 г CO_2; 0,7131 г H_2O.

Найдено процентов: C — 61,85, 61,40; H — 10,07; 10,00. $C_9H_{18}O_3$. Вычислено процентов: C — 62,07; H — 10,34.

Результаты опытов, проведенных при температуре 20° без катализатора, даны на рис. 3.

Дальнейшие опыты проводились в присутствии (в качестве катализатора) гидроокиси бария. Повышение давления привело к сдвигу равновесия в сторону диацетонового спирта, а также к изменению состава образующихся продуктов конденсации ацетона. Результаты этих опытов даны на рис. 3 и 4.

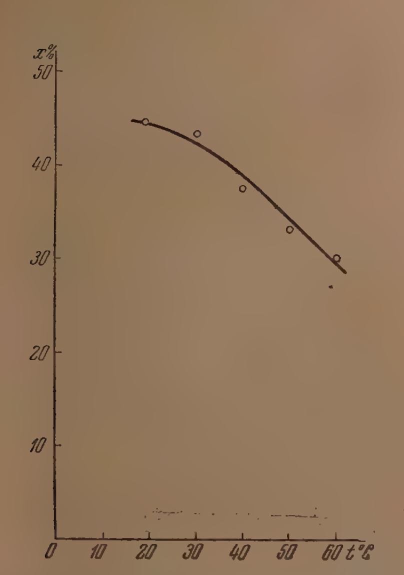


Рис. 5. Влияние температуры на выход продуктов конденсации ацетона

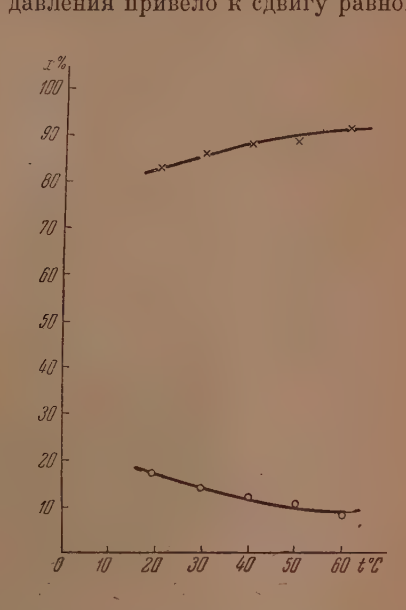


Рис. 6. Влияние температуры на состав продуктов конденсации ацетона

Для выяснения влияния температуры на конденсацию ацетона под давлением были поставлены опыты при давлении в 3000 атм и температурах от 20 до 60°. Результаты этих опытов приведены на рис. 5.

Изменение температуры привело не только к сдвигу равновесия, но и к изменению состава образующихся продуктов конденсации. Данные этих опытов представлены на рис. 6.

Обсуждение результатов

Как известно, при отсутствии конденсирующих агентов, при обычном давлении конденсация ацетона не имеет места. Как ацетон, так и диацетоновый спирт могут храниться неограниченно долгое время, не переходя друг в друга. Наше исследование показало, что применение давления порядка 1000—3000 атм приводит к заметному образованию диацетонового спирта уже за один проход ацетона через реактор без применения катализаторов (железные стенки реактора) (см. рис. 3).

Первые опыты конденсации ацетона при высоких давлениях в присутствии конденсирующего агента (гидроокиси бария) показали, что с уменьшением скорости прохождения ацетона через реактор от 200 до 25 мл в час равновесие между ацетоном и диацетоновым спиртом не успевает

установиться, и выход продуктов конденсации ацетона увеличивается. При дальнейшем уменьшении скорости прохождения ацетона через реактор выход продуктов конденсации заметно не изменялся. Поэтому дальнейшие исследования влияния давления на конденсацию ацетона проводились при скоростях прохождения ацетона через реактор, близкими к 24 мл в час.

Как видно из приведенного рис. 3, повышение давления от атмосферного до 3000 атм в присутствии гидроокиси бария приводит к сдвигу равновесия влево и увеличению выхода продуктов конденсации в 4,5 раза.

Кроме увеличения общего выхода продуктов конденсации ацетона с повышением давления изменяется и состав получаемых продуктов конденсации. При обычном давлении в указанных условиях проведения реакции получаются лишь следы триацетонового спирта. При повышении давления до 3000 атм содержание триацетонового спирта в продукте конденсации достигает 17%. Содержание диацетонового спирта в продукте конденсации ацетона соответственно понижается до 83%.

Исследование влияния температуры на конденсацию ацетона при высоком давлении в присутствии в качестве конденсирующего агента гидроокиси бария показало, что повышение температуры от 20 до 60° приводит к сдвигу равновесия в сторону ацетона, а также к повышению относительного содержания диацетонового спирта и уменьшению относительного содержания триацетонового спирта. Как это видно из рис. 5 и 6, повышение температуры от 20 до 60° привело к уменьшению выхода продукта конденсации на 30%, при этом относительное содержание диацетонового спирта в продукте конденсации увеличилось с 84 до 93%, а относительное содержание триацетонового спирта уменьшилось почти в два раза.

Выводы

1. Исследовано влияние давлений до 3000 атм на реакцию конденсации ацетона как в присутствии, так и в отсутствие катализаторов.

2. Применение давления от 1000 до 3000 атм приводит к заметной конденсации ацетона в диацетоновый спирт без применения конденсирующих агентов (железные стенки реактора).

3. Повышение давления от нормального до 3000 атм сдвигает равновесие в сторону образования диацетонового спирта и приводит к повышению выхода продуктов конденсации в 4,5 раза.

4. Повышение давления также способствует образованию более высокомолекулярных продуктов. Относительное содержание диацетонового спирта с повышением давления понижается. Относительное же содержание триацетонового спирта с давлением повышается, достигая при 3000 атм 17% при температуре 20° С. При обычном давлении в этих условиях образуются лишь следы триацетонового спирта.

5. Повышение температуры с 20 до 60° приводит к сдвигу равновесия в сторону ацетона, при этом выход продуктов конденсации понижается на 30%. Кроме того, повышение температуры от 20 до 60° приводит к относительному повышению выхода диацетонового спирта от 84 до 93% и понижению выхода триацетонового спирта почти в два раза.

Академия Наук СССР
Институт органической химии
Москва

Поступила
26.IV.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Heintz, Ann., 169, 114, 1873.
2. N. W. Thomson, Ам. патент № 1654103; C. A. 22, 787, 1928.
3. A. Hoffman, Герм. патент № 229678, 1910.

4. L. P. Kariakides, J. Am. Chem. Soc., **36**, 543, 1914.
5. M. Bourdiol, Calcagni at Ducasse, Bull. Soc. Chem. **8**, 375, 1941.
6. K. Koelichen. Zs. phys. Chem., **33**, 130, 1900.
7. R. Leopold, B. Shacke, Герм. патент № 481290, 1930.
8. R. Leopold, B. Shake, Герм. патент № 483823, 1930.
9. В. Н. Ипатьев, Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях, Изд. АН СССР, 1936.
10. Л. Ф. Верещагин, Журн. техн. физики, **16**, 669, 1946.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА НЕСТОЙКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО МЕТОДУ ОСТРОМЫСЛЕНСКОГО — ЖОБА В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОКРАШЕННЫЕ ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Н. П. Комарь

В статье [1] было показано, что метод И. И. Остромысленского [2] — Жоба [3] позволяет в общем случае определить лишь стехиометрические коэффициенты уравнения образования окрашенного соединения, а не индексы, стоящие в его формуле. Этот вывод был сделан [4], так же как и все выводы И. И. Остромысленского и Жоба, в предположении, что спектрофотометрические измерения производятся на участке спектра, который исходные вещества совершенно не поглощают. Между тем очень часто метод И. И. Остромысленского используют и для систем, содержащих окрашенные исходные вещества [5—9], не приводя никаких доказательств законности его применения в подобных условиях.

В связи со сказанным возникают четыре основных вопроса, которые и разбираются в данном сообщении:

1. Можно ли применять метод И. И. Остромысленского — Жоба в тех случаях, когда исходные вещества поглощают на участке спектра, в пределах которого производятся измерения?

2. Можно ли наперед предсказать возможность смещения экстремума на кривой оптическая плотность — состав смеси, при исследовании систем, содержащих окрашенные исходные вещества?

3. Можно ли наперед предсказать направление и величину такого смещения?

4. Можно ли обоснованно указать наиболее рациональные приемы работы для таких сложных систем?

Прежде всего разберем вопрос о достижении экстремума на кривой «оптическая плотность — состав смеси» для системы, содержащей четыре окрашенных вещества:

$$mB + nEA \rightleftarrows B_m A_n + nE. \qquad (1)$$

Пусть исходные концентрации растворов B и EA равны, соответственно, Γ и $\alpha\Gamma$, причем каждая из изучаемых смесей содержит $(1-x)$ л раствора B и x л раствора EA. В этом случае начальная концентрация B равна $(1-x)\,\Gamma$ и начальная концентрация EA $x\alpha\Gamma$.

Если обозначить теперь $[B]=c_1$, $[EA]=c_2$, $[B_m A_n]=z$ и $[E]=nz$, то, используя закон действия масс и учитывая превращения исходных веществ, можно написать

$$c_1^m c_2^n = K n^n z^{n+1}, \qquad (2)$$

$$(1-x)\,\Gamma = c_1 + mz, \qquad (3)$$

$$x\alpha\Gamma = c_2 + nz. \qquad (4)$$

Если все компоненты равновесия поглощают свет той длины волны, при которой проводятся измерения оптической плотности, и коэффициенты

молярного погашения $\varepsilon_B = \varepsilon_1$, $\varepsilon_{EA} = \varepsilon_2$, $\varepsilon_{B_m A_n} = \varepsilon_x$ и $\varepsilon_E = \varepsilon_y$, то при постоянной длине слоя l см в момент равновесия

$$D = l\varepsilon_1 c_1 + l\varepsilon_2 c_2 + l\varepsilon_x z + l\varepsilon_y nz. \tag{5}$$

Подставляя значение z из (5) в (2), (3) и (4), получаем систему уравнений, выражающих зависимость между оптической плотностью D, равновесными концентрациями исходных веществ, стехиометрическими коэффициентами левой части уравнения (1), взятыми для приготовления данной смеси объемами растворов исходных веществ, концентрациями этих растворов, константой равновесия и коэффициентами молярного погашения. Зависимость эта справедлива для любого равновесного состояния системы, причем c_1, c_2 и D можно считать функциями от x, тогда как все остальные величины могут считаться постоянными, если все измерения производятся при одной и той же длине волны и постоянной температуре.

Для определения условий достижения экстремального значения D дифференцируем полученные уравнения по x и приравниваем нулю производную от D. После исключения из полученных таким образом уравнений производных от c_1 и c_2 и замены $(D - l\varepsilon_1 c_1 - l\varepsilon_2 c_2) / l(\varepsilon_x + n\varepsilon_y) = z$ получаем уравнение:

$$c_1^{m-1} c_2^{n-1} \{mc_2 [(m\alpha + n)\varepsilon_2 - \varepsilon] + nc_1 [\alpha\varepsilon - (m\alpha + n)\varepsilon_1]\} = \\ = -Kn^n (n+1)(\alpha\varepsilon_2 - \varepsilon_1) z^{n*}, \tag{6}$$

выражающее зависимость между равновесными концентрациями c_1, c_2 и z, обеспечивающими экстремальное значение оптической плотности D. Поскольку уравнения (2) — (4) справедливы для любых равновесных концентраций в том числе и для тех, при которых D имеет экстремальное значение, можно разделить (2) на (6). При этом получается более простое уравнение:

$$c_1 c_2 (n+1)(\alpha\varepsilon_2 - \varepsilon_1) = -z \{mc_2 [(m\alpha + n)\varepsilon_2 - \varepsilon] + nc_1 [\alpha\varepsilon - (m\alpha + n)\varepsilon_1]\}, \tag{7}$$

которое вместе с (3) и (4) позволяет выразить c_1, c_2 и z, отвечающие экстремальному значению D, через коэффициенты, концентрации, константы и величину x, т. е. число литров раствора EA, при котором D достигло экстремума.

Если подставить найденные таким образом значения c_1, c_2 и z в (2), то получится уравнение:

$$\{[(E-F)\alpha + (2E-F)g]\varepsilon + [(E-F)A + BF]\varepsilon_1 + [(E-F)L - \\ - (2E-F)B]\varepsilon_2 + \sqrt{H}\}^m \times \\ \times \{[(E-F)\alpha + Fg]\varepsilon + [BF - (E-F)A]\varepsilon_1 - [(E-F)L + BF]\varepsilon_2 + \sqrt{H}\}^n = \\ = \frac{2^{m-1} Kn^{m-1}}{m\Gamma^{m-1}} \{[Fg - (E-F)\alpha]\varepsilon + [(E+F)A - BF]\varepsilon_1 + \\ + [(E+F)L - BF]\varepsilon_2 - \sqrt{H}\}^{n+1} [(L-B)\varepsilon_2 + A\varepsilon_1 + g\varepsilon]^{m-1}, \tag{8}$$

где (9)

$$A = m\alpha - 1,\ B = m\alpha + n,\ E = n(1-x),\ F = mx\alpha,\ g = 1 - \alpha,\ L = (n+1)\alpha,$$

$$H = \{(E-F)(\alpha\varepsilon - A\varepsilon_1 - L\varepsilon_2) - F[B(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - g\varepsilon]\}^2 + \\ + 4F(E-F)(\alpha\varepsilon - B\varepsilon_1)(B\varepsilon_2 - L\varepsilon_2 - A\varepsilon_1 - g\varepsilon). \tag{10}$$

---

* Здесь и дальше $\varepsilon = \varepsilon_x + n\varepsilon_y$.

Как видно из уравнения (8), положение экстремума на графике «оптическая плотность — состав раствора», т. е. величина x в общем случае зависит от концентрации исходного раствора Г. Независимое от Г решение получается только в том случае, если одновременно выполняются следующие четыре условия:

$$[(E-F)\alpha + (2E-F)g]\varepsilon + [(E-F)A + BF]\varepsilon_1 + \\ + [(E-F)L - (2E-F)B]\varepsilon_2 + \sqrt{H} = 0; \quad (11)$$

$$[(E-F)\alpha + Fg]\varepsilon + [BF - (E-F)A]\varepsilon_1 - [(E-F)L + BF]\varepsilon_2 + \sqrt{H} = 0; \quad (12)$$

$$[Fg - (E-F)\alpha]\varepsilon + [(E+F)A - BF]\varepsilon_1 + [(E+F)L - BF]\varepsilon_2 - \sqrt{H} = 0; \quad (13)$$

$$(L-B)\varepsilon_2 + A\varepsilon_1 + g\varepsilon = 0. \quad (14)$$

Простой анализ этих четырех уравнений показывает, что все они выполняются, если выполняется условие (14), т. е. если

$$(1-\alpha)\varepsilon + (m\alpha - 1)\varepsilon_1 + [(n+1)\alpha - (m\alpha + n)]\varepsilon_2 = 0. \quad (15)$$

Из (15) очевидно, что, если $\varepsilon \neq 0$, $\varepsilon_1 \neq 0$ и $\varepsilon_2 \neq 0$, то условие (15) может быть выполнено только в том случае, если $\alpha = 1$ и $m = 1$. В этом общем случае, следовательно, метод Остромысленского — Жоба пригоден лишь для определения состава нестойких соединений типа BA_n. Дальнейший анализ показывает, что условие (15) выполняется при любых значениях m только в том случае, если $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ или, в частном случае, если $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$.

Теперь, используя найденные для каждого отдельного случая ограничения, можно при помощи уравнений (11), (12) и (13) вычислить значение $\frac{n}{m}$, для случая $\varepsilon \neq 0$ и $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, и значение n во всех остальных случаях. При этом оказывается, что

$$\frac{n}{m} = \frac{x}{1-x} = n_0, \quad (16)$$

т. е. смещение максимума не наблюдается только в том случае, если $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, а ε_x и ε_y имеют любые значения. Во всех остальных случаях значение n включает коэффициенты молярного погашения окрашенных компонентов равновесия и не совпадает с величиной n_0. В табл. 1 приведены формулы для вычисления n для некоторых частных случаев, приводящих к линейным выражениям. В остальных случаях значения n являются корнями уравнений второй степени. Очевидно, что формулы эти дают ответ на все четыре вопроса, поставленные в начале статьи. При их помощи можно вычислить истинное значение стехиометрического коэффициента n, а используя формулы для n_0, определить направление, в котором смещается экстремум, и оценить величину смещения. Формулы для вычисления n, полученные в результате решения квадратных уравнений, в таблицу не включены. Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что в ряде случаев можно упростить определение n за счет рационального выбора длины волны, при которой производится исследование системы.

Таким же точно образом была исследована возможность определения коэффициентов реакции (1) в тех случаях, когда изучаемая система содержит дополнительное количество одного из компонентов равновесия, например E. Для таких систем $[E] = nz + c$, где c — начальная концентрация вещества E. Очевидно, что для этого, очень часто встречающегося на практике, случая надо разобрать два варианта: $c \gg nz$, как это бывает в случае использования буферных смесей $(E = H^+)$, и c сравнимо с nz.

Таблица 1

ε_1	ε_2	ε_x	ε_y	Истинное значение коэффициента n	Кажущееся значение коэффициента n_0
ε_1	0	ε_x	0	$n = \frac{x(\varepsilon_x - \varepsilon_1)}{(1-x)\varepsilon_x + x\varepsilon_1}$	$n_0 = n\frac{\varepsilon_x + n_0\varepsilon_1}{\varepsilon_x - \varepsilon_1}$
ε_1	0	0	ε_y		$n_0 = n\frac{n\varepsilon_y}{n\varepsilon_y - (n+1)\varepsilon_1}$
ε_1	0	ε_x	ε_y		$n_0 = n\frac{\varepsilon_x + n\varepsilon_y}{\varepsilon_x + n\varepsilon_y - (n+1)\varepsilon_1}$
ε_1	0	ε_1	ε_y	$n = \frac{x\varepsilon_y - \varepsilon_x}{(1-x)\varepsilon_y}$	$n_0 = n\frac{x\varepsilon_y}{x\varepsilon_y - \varepsilon_x}$
ε_1	0	ε_x	ε_1		$n_0 = n\frac{\varepsilon_x + n\varepsilon_y}{\varepsilon_x - \varepsilon_y}$
ε_1	0	ε_x	ε_x	$n = \frac{x(\varepsilon_x - 1)}{(1-x)\varepsilon_x}$	$n_0 = n\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_x - \varepsilon_1}$
0	ε_2	ε_x	0		$n_0 = n\left[1 - (n+1)\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_x}\right]$
0	ε_2	0	ε_y	$n = \frac{x}{1-x}\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_y - \varepsilon_2} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_y - \varepsilon_2}$	$n_0 = n - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_y}(n+1)$
0	ε_2	ε_x	ε_y		$n_0 = n\left[1 - (n+1)\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_x + n\varepsilon_y}\right]$
0	ε_2	ε_x	ε_x	$n = \frac{x}{1-x}\cdot\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_x - \varepsilon_2}$	$n_0 = n\left(1 - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_x}\right)$
0	ε_2	ε_x	ε_2	$n = \frac{x\varepsilon_x}{(1-x)\varepsilon_x - \varepsilon_2}$	$\frac{1}{n_0} = \frac{1}{n} + \frac{\varepsilon_y}{x\varepsilon_x}$
0	ε_2	ε_2	ε_y		$n_0 = n\frac{\varepsilon_y - \varepsilon_x}{n\varepsilon_y + \varepsilon_x}$
ε_1	ε_2	0	0	$n = \frac{x}{1-x}\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$	$n_0 = n\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$
ε_1	ε_2	ε_x	0		$n_0 = n\frac{\varepsilon_x - (n+1)\varepsilon_2}{\varepsilon_x - (n+1)\varepsilon_1}$
ε_1	ε_2	ε_1	0	$n = \frac{x}{1-x}\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_2} + \frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_2} - 1$	$n_0 = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_x}\left[n + \left(1 - \frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_2}\right)\right]$
ε_1	ε_2	ε_x	ε_y		$n_0 = n\frac{\varepsilon_x + n\varepsilon_y - (n+1)\varepsilon_2}{\varepsilon_x + n\varepsilon_y - (n+1)\varepsilon_1}$
ε_1	ε_2	ε_1	ε_y	$n = \frac{x}{1-x}\frac{\varepsilon_y - \varepsilon_1}{\varepsilon_y - \varepsilon_2} - \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_2}{\varepsilon_y - \varepsilon_2}$	$n_0 = \frac{\varepsilon_y - \varepsilon_2}{\varepsilon_y - \varepsilon_1}\left(n + \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_2}{\varepsilon_y - \varepsilon_2}\right)$
ε_1	ε_2	ε_x	ε_2	$n = \frac{x(\varepsilon_x - \varepsilon_1)}{(1-x)(\varepsilon_x - \varepsilon_2) + x(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}$	$n_0 = n\frac{\varepsilon_x - \varepsilon_2}{(\varepsilon_x - \varepsilon_1) - n(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}$

Таблица 1 (продолжение)

ε_1	ε_2	ε_x	ε_y	Истинное значение коэффициента n	Кажущееся значение коэффициента n_0
ε_1	ε_2	ε_x	ε_x	$n = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_1}{\varepsilon_x - \varepsilon_2}$	$n_0 = n \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_2}{\varepsilon_x - \varepsilon_1}$
ε_1	ε_2	ε_2	ε_y		$n_0 = n \frac{n(\varepsilon_y - \varepsilon_x)}{n(\varepsilon_y - \varepsilon_1) + (\varepsilon_x - \varepsilon_1)}$
ε_1	ε_2	ε_x	ε_1		$n_0 = n \frac{\varepsilon_x + n\varepsilon_1 - (n+1)\varepsilon_2}{\varepsilon_x - \varepsilon_1}$

Условие независимого от Г решения для случая $c \gg nz$ имеет вид

$$(1-\alpha)\varepsilon_x + (m\alpha + n - 1)\varepsilon_1 - (m\alpha + n - \alpha)\varepsilon_2 = 0. \qquad (17)$$

Если $\varepsilon_x \neq 0$, $\varepsilon_1 \neq 0$ и $\varepsilon_2 \neq 0$, то (17) выполняется только в том случае, если одновременно $\alpha = 1$, т. е. исходные растворы эквимолекулярны, и $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, т. е. если измерения ведутся при длине волны, которую оба исходных компонента поглощают совершенно одинаково (или совсем не поглощают: $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$). Если условие (17) выполнено, то решение задачи имеет вид (16).

Если условие (17) не выполняется, то получение независимых решений вообще невозможно.

Условие получения решения, не зависимого от Г, для случая, когда c сравнимо с nz, в общем виде найти не удалось из-за алгебраических трудностей. Упрощенные выкладки показали, однако, что и в этом случае при $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$ и $\alpha = 1$ такое независимое решение существует и вычисляется по уравнению (16).

Приведенных примеров достаточно для того, чтобы показать, что в каждом случае, когда метод Остромысленского — Жоба применяется к какому-нибудь новому равновесию, необходимо исследовать границы его пригодности, используя только-что описанный метод.

Это же предостережение сохраняет силу и для всех других методов изучения состава нестойких соединений в растворах, основанных на определении положения экстремальных точек на диаграмме «свойство — состав смеси».

Выводы

1. Выяснена возможность определения состава нестойких соединений по методу И. И. Остромысленского — Жоба, если соединения эти образуются по реакции $mB + nEA \rightleftarrows B_m A_n + nE$ и измерения оптической плотности производятся при длине волны, которую могут поглощать все компоненты равновесия.

2. Найдены условия, обеспечивающие возможность определения состава в следующих трех случаях: а) начальные концентрации продуктов реакции равны нулю; б) начальная концентрация вещества E очень велика, по сравнению с приращением этой концентрации после достижения равновесия; в) начальная концентрация вещества E не очень велика.

3. Получены формулы, определяющие смещение экстремальной точки на кривой «оптическая плотность — состав смеси для случая 2,а).

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила 9. V. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Комарь, ДАН, **72**, № 3, 535, 1950.
2. И. И. Остромысленский, Ber. **44**, 268, 1911.
3. P. Job, Ann. chim. 9, 113, 1928.
4. Н. П. Комарь, Тр. И-та химии ХГУ, 8, 67, 1950.
5. P. Job, C. R., 184, 204, 1066, 1927.
6. А. К. Бабко, Журн. общ. химии, **15**, 745, 1945.
7. А. К. Бабко, Журн. общ. химии, **16**, 33, 1946.
8. А. К. Бабко, Журн. общ. химии, **17**, 443, 1947.
9. И. В. Тананаев, Изв. Сектора платины, 21, 203, 1948.

АДСОРБЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕГЕРНОГО ПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

П. Ю. Бутягин и С. Ю. Елович

Определение характера распределения катализатора на поверхности носителя имеет большое значение. Изучению этого вопроса посвящена настоящая работа, которая проводилась с платиновым катализатором: платиной, нанесенной на сернокислый барий.

Сернокислый барий приготовлялся осаждением при смешивании горячих растворов хлористого бария и сернокислого натрия. Полученный при этом мелкодисперсный порошок $BaSO_4$ многократно промывался дестиллированной водой до полного отсутствия ионов хлора в промывных водах. Платина осаждалась на взмученный в горячем растворе хлорплатината порошок $BaSO_4$ действием формалина. Таким методом было приготовлено несколько различных образцов сернокислого бария и платинового катализатора. Образцу $BaSO_4$ I соответствовал образец $Pt/BaSO_4$ I, содержащий 5%

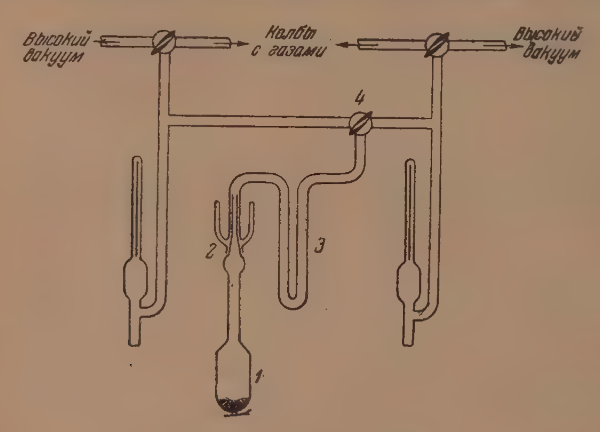


Рис. 1. Схема установки

платины по весу. Образцу $BaSO_4$II отвечал катализатор $Pt/BaSO_4$II с 8% платины. Необходимо отметить, что точное химическое определение платины в сернокислом барии встречает большие трудности. Поэтому количество платины в катализаторе рассчитывалось обычно из баланса процесса приготовления катализатора.

Рентгеновский анализ образцов, проведенный М. Я. Кушнеревым, показал, что платина, входящая в состав катализатора, находится в кристаллическом состоянии. Дальнейшее исследование катализатора производилось адсорбционным методом.

Адсорбция измерялась в статических условиях по падению давления газа в реакционной системе.

Схема рабочей части установки показана на рис. 1. Навеска катализатора помещалась в сосуде *1*, который соединялся с установкой через шлиф *2*, снабженный для вымораживания паров замазки защитным сосудом Дьюара. Ловушка *3* служила для вымораживания паров ртути. Давление измерялось двумя укороченными манометрами Мак-Леода с постоянными $4{,}8 \cdot 10^{-5}$ и $2{,}2 \cdot 10^{-4}$; при помощи первого манометра производились измерения начальных участков изотерм. Второй манометр служил для измерения более высоких давлений.

Перед опытами производился медленный, при постоянной откачке, нагрев катализатора до 290—450° С. При высокой температуре образец катализатора выдерживался несколько часов до получения устойчивого вакуума 10^{-5} мм рт. ст. После окончания высокотемпературной «тренировки» печь медленно охлаждалась и реакционный

сосуд погружался в сосуд Дьюара с охладительной смесью. Через 1—1,5 часа, необходимых для выравнивания температуры катализатора с окружающей средой, откачка прекращалась и в реакционный сосуд поворотом крана *4* вводилось известное количество исходного газа. После достижения адсорбционного равновесия в реакционный сосуд вводилась следующая порция газа и т. д.

Из известных объемов рабочей части установки, температуры и величины падения давления при адсорбции обычным путем рассчитывались изотермы адсорбции.

Изучалась низкотемпературная адсорбция кислорода и пропилена на платиновом катализаторе и на носителе — сернокислом барии.

Адсорбция пропилена на сернокислом барии I измерялась при —94, —63,5 и —23° С. При 0° величина адсорбции мала и не превышает точности эксперимента. При более высоких температурах (до 200° С) адсорбция газов на $BaSO_4$ не была обнаружена. Изотермы адсорбции показаны на рис. 2. По оси абсцисс отложены равновесные давления в миллиметрах рт. ст., а по оси ординат — адсорбированное количество пропилена в см³/г $BaSO_4$ в нормальных условиях. Масштабы для всех трех изотерм различны.

Как видно из графиков, величина адсорбции сильно возрастает с понижением температуры. На изотерме, полученной при —23° С, величина адсорбции до заполнения, равного 0,015 см³/г, линейно зависит от давления. При —63,5°С начальный участок изотермы также прямолинеен. При—94° С с повышением давления происходит сначала быстрый, а затем значительно более медленный, приближающийся к насыщению, рост величины адсорбции.

Рис. 2. *А* — $t = -23°$ С; *Б* — $t = -63{,}5°$ С; *В* — $t = -94°$ С

Адсорбция кислорода на $BaSO_4$I была изучена при —183° С. На рис. 3 показана полученная изотерма (кривая *II*). Там же для сравнения нанесены черные точки — адсорбция пропилена на $BaSO_4$I при —63,5° С. Как видно из графика, обе изотермы близки друг к другу и могут изображаться одной кривой *II*. Следующий опыт, изображенный на этом графике,— это изотерма адсорбции кислорода на образце $BaSO_4$II, который имеет большую удельную поверхность (кривая *I*).

Низкотемпературная адсорбция кислорода и пропилена на катализаторе — платине, нанесенной на сернокислый барий, так же как и на чистом $BaSO_4$, хорошо воспроизводится. Изменение температуры предварительной «тренировки» образцов катализатора от 200 до 450° С почти не сказывается на величинах адсорбции кислорода и пропилена.

На рис. 4 показана полученная при —183° С изотерма адсорбции кислорода на образце Pt/$BaSO_4$I, содержащем 5% Pt по весу. На график нанесены данные трех параллельных опытов. Все точки легли на одну кривую, что иллюстрирует воспроизводимость результатов. Вторая изо-

терма рис. 4 соответствует адсорбции кислорода на образце $Pt/BaSO_4II$, содержащем 8% платины по весу. В отличие от адсорбции на чистом $BaSO_4$ начальные участки изотерм не прямолинейны. При низких давлениях кривые более круто поднимаются вверх.

Изотермы адсорбции пропилена при —63,5° С на обоих образцах $Pt/BaSO_4$ показаны на рис. 5. Так же как и при адсорбции O_2, изотерма, соответствующая образцу II, лежит значительно выше изотермы образца I.

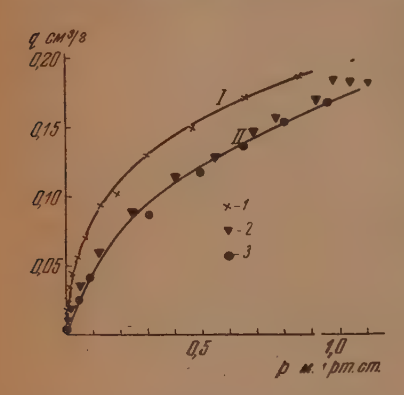


Рис. 3. *I*: *1* — адсорбция O_2 на $BaSO_4$ II при —183° С; *II*: *2* — адсорбция O_2 на $BaSO_4$I при —183° С; *3* — адсорбция C_3H_6 на $BaSO_4$ I при — 63,5° С

Как уже указывалось, изотермы адсорбции пропилена на образце $BaSO_4$I были измерены при трех температурах и в широком диапазоне равновесных давлений. Это обстоятельство позволило применить приближенный метод С. З. Рогинского [1] для анализа характера распределения участков поверхности сернокислого бария по теплотам адсорбции пропилена.

Результаты расчетов дифференциальных теплот адсорбции и вида функции распределения участков поверхности $p(Q) \approx \frac{dq}{d \lg p}$ приведены на рис. 6 (сплошная кривая). По осям координат нанесены значения $Q_{0,5}$ и $\frac{dq}{d \lg p}$. Как видно из графика, с уменьшением теплот адсорбции от 10 000 до 6000 кал/моль функция распределения возрастает и при $Q = 6000$ кал/моль на кривой распределения имеется широкий максимум. Теплоты адсорбции в 9000—10 000 кал/моль соответствуют заполнениям поверхности сернокислого бария пропиленом, в количестве 0,001 см³/г.

Так как изотермы адсорбции пропилена при 63,5° С и кислорода при —183° С на образце $BaSO_4$I близки друг к другу (рис. 3), то можно предположить, что кривые распределения участков поверхности сернокислого бария по теплотам адсорбции пропилена и кислорода подобны. Аналогичный вид кривой распределения был получен С. Ю. Еловичем при обработке методом С. З. Рогинского экспериментальных данных Б. П. Беринга и В. В. Серпинского [2] по адсорбции метанола на сернокислом барии.



Рис. 4. Адсорбция O_2 при —183°С; *I* — на $Pt/BaSO_4$ I, *II* — на $Pt/BaSO_4$ II

Если применить метод С. З. Рогинского к изотерме Ленгмюра, отвечающей однородной поверхности адсорбента, то кривая распределения, вместо вертикальной линии, будет представлять собой кривую с максимумом шириной в несколько RT. Результат математической обработки изотермы Ленгмюра с адсорбционными коэффициентами, соответствующими максимуму сплошной кривой рис. 6, показан пунктирной линией на этом же графике. Сопоставление обеих кривых показывает, что на поверхности сернокислого бария число участков, характеризующихся большими теплотами ад-

сорбции (9000—10 000 кал/моль), очень невелико. Меньшим теплотам адсорбции соответствует большее количество участков и при Q = 5000—7000 кал/моль поверхность $BaSO_4$ практически однородна.

Этот вывод подтверждается данными рис. 7, где по осям координат нанесены значения p и $\frac{p}{q}$. В таких координатах изотерма Ленгмюра графически изображается прямой линией. Как видно из рисунка, уравнение Ленгмюра вполне удовлетворительно описывает ход изотермы адсорбции пропилена на сернокислом барии при —94° С от равновесных давлений в 0,1 мм рт. ст. и выше. При малых заполнениях, которым отвечают большие теплоты адсорбции, точки опыта отклоняются от прямой линии.

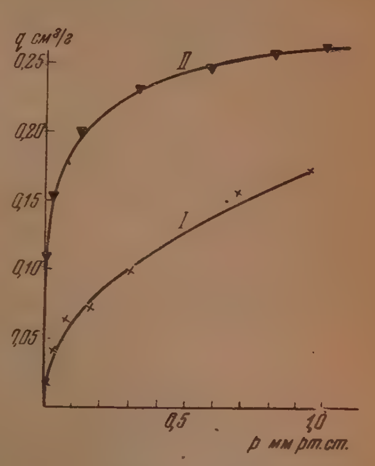


Рис. 5. Адсорбция C_3H_6 при—63,5° С. *I* — на Pt/$BaSO_4$ I; *II* — на Pt/$BaSO_4$ II

Расчет величины предельной адсорбции из данных рис. 7 позволил приближенно оценить удельную поверхность образца $BaSO_4$I в ~3,5 м²/г.

Нанесение платины на поверхность сернокислого бария существенно изменяет характер изотерм адсорбции пропилена и кислорода. Сопоставление изотерм адсорбции кислорода на Pt/$BaSO_4$I и $BaSO_4$I показывает, что при небольших равновесных давлениях адсорбция газа протекает преимущественно на платине. На рис. 8 обе изотермы показаны в логарифмических координатах. При таком выборе координат яснее видна разница в ходе изотерм при малых равновесных давлениях. Все точки, соответ-

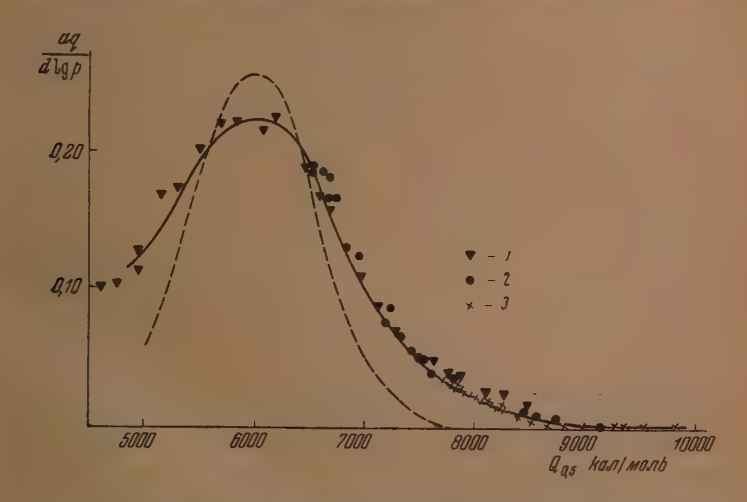


Рис. 6. Кривая распределения участков поверхности $BaSO_4$ по теплотам адсорбции, полученная из изотерм адсорбции C_3H_6; *1* — при — 94° С; *2* — при — 63,5° С; *3* —при — 23° С

ствующие адсорбции на Pt/$BaSO_4$I, легли на прямую линию *1*. Это говорит о том, что суммарная адсорбция кислорода на платиновом катализаторе при —183° С описывается уравнением Фрейндлиха. Кривая *2*, соответ-

ствующая адсорбции кислорода на чистом сернокислом барии, лежит ниже линии *1* и, кроме того, между обеими изотермами наблюдается сильная разница при малых равновесных давлениях. При больших давлениях кривые очень близки друг к другу.

На рис. 9 в таких же координатах показаны изотермы адсорбции кислорода на образце $Pt/BaSO_4$II, содержащем 8% платины по весу, и на отвечающем ему образце $BaSO_4$II. В этом случае, так же как и на рис. 8, имеет место постепенное сближение кривых, а затем почти параллельный ход их. Однако адсорбция кислорода на $Pt/BaSO_4$II уже не описывается изотермой Фрейндлиха. Увеличение количества платины в катализаторе привело к значительно более сильному, чем на рис. 8, подъему начального участка кривой *1*. Таким образом, увеличивая количество платины в катализаторе, мы искусственно добавляем участки, на которых происходит более сильная, чем на $BaSO_4$, адсорбция кислорода. Вследствие этого неаддитивно меняется энергетический характер поверхности катализатора, что приводит к изменению вида изотерм адсорбции кислорода.

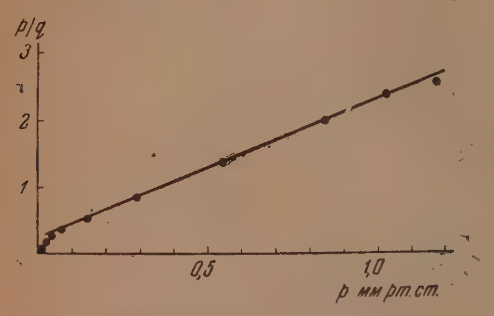


Рис. 7. Адсорбция C_3H_6 на $BaSO_4$ при —94° С

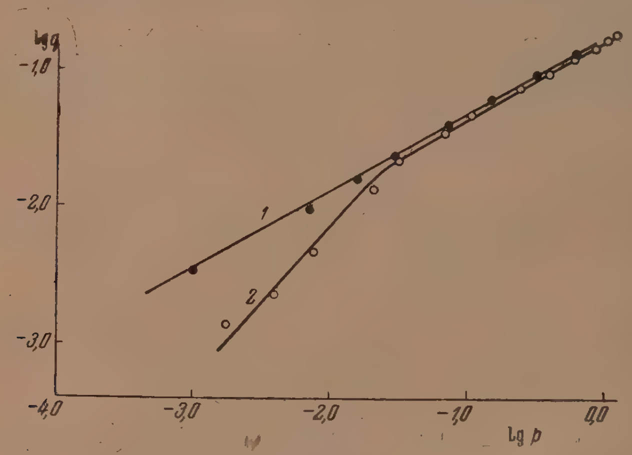


Рис. 8. Адсорбция O_2 при —183° С. *1* — на $Pt/BaSO_4$ I и *2* — на $BaSO_4$ I

Еще более заметно нанесение платины на поверхность сернокислого бария сказывается на изотермах адсорбции пропилена. Если адсорбция кислорода на платине заканчивалась в основном при малых равновесных давлениях, то адсорбция пропилена на $Pt/BaSO_4$ почти во всем изученном диапазоне давлений протекает одновременно как на поверхности платины, так и на поверхности $BaSO_4$. В соответствии с этим сильно изменяется характер не только начального участка, а всей изотермы. Для иллюстрации этого на рис. 10 изотерма адсорбции пропилена на $Pt/BaSO_4$II при — 63,5° С показана в координатах q — lg p (линия *I*). Как видно, во всем интервале давлений величина адсорбции прямо пропорциональна логарифму равновесного давления. Изотермы такого вида встречаются очень

редко. Впервые логарифмическая изотерма была обнаружена А. Н. Фрумкиным [3] при изучении адсорбции водорода на платине электрохимическим методом. М. И. Темкин [4] показал, что логарифмическая изотерма отвечает равномерному распределению участков поверхности по теплотам адсорбции.

Кривая *II* на рис. 10 — это изотерма адсорбции пропилена на сернокислом барии при —63,5° С. Разность между линиями *I* и *II*, соответ-

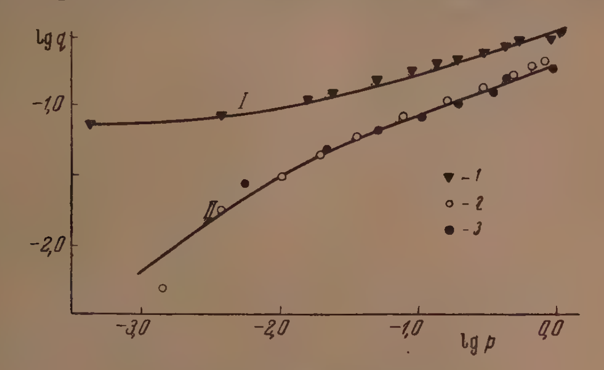


Рис. 9. Адсорбция O_2; *1* — на Pt/$BaSO_4$ II; 2 и 3 — на $BaSO_4$ II при — 183° С

ствующая адсорбции пропилена на платине, входящей в состав катализатора, по мере роста равновесного давления все время возрастает.

Проведенный анализ экспериментальных данных показывает, что платиновый катализатор и носитель сильно отличаются друг от друга по отношению к адсорбции пропилена и кислорода. Первой особенностью является то обстоятельство, что изотермы адсорбции кислорода и пропилена (а также метанола) на сернокислом барии имеют одинаковый характер, что отвечает одной и той же функции распределения участков поверхности по теплотам адсорбции этих газов. Другая особенность сернокислого бария состоит в том, что низкотемпературная адсорбция кислорода и пропилена на его поверхности полностью обратима. Это проверялось двумя путями.

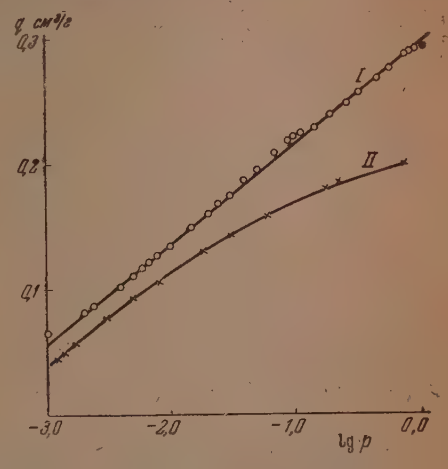


Рис. 10. Адсорбция C_3H_6 на Pt/$BaSO_4$II и $BaSO_4$II при — 63,5°С

Во-первых, на навеске $BaSO_4$ после высокотемпературной «тренировки» измерялась адсорбция пропилена при — 63,5° С. После опыта, не повышая температуры, была проведена длительная откачка образца до получения вакуума «прилипания», а затем, при той же температуре (— 63,5° С) снова измерена адсорбция пропилена. Обе полученные изотермы совпали между собой, т. е. откачка образца при температуре опыта привела к полному удалению пропилена с поверхности сернокислого бария. Аналогичные результаты были получены и при адсорбции кислорода на сернокислом барии.

Во-вторых, полученная экспериментально в одном из опытов изотерма десорбции полностью совпала с изотермой адсорбции.

В противоположность этому кислород, адсорбированный на поверхности платинового катализатора при —183° С, полностью удаляется только при нагреве образца в высоком вакууме. Длительная откачка катализатора при температуре опыта приводит к частичному освобождению поверхности $Pt/BaSO_4$.

На рис. 11 показаны результаты трех опытов: первый из них (кривая *I*)— это изотерма адсорбции кислорода на $Pt/BaSO_4$I при —183° С. Перед опытом производилась высокотемпературная (320° С) «тренировка» катализатора. Второй опыт (кривая *II*), заключавшийся в снятии изотермы адсорбции кислорода на том же образце катализатора, проводился сразу после первого, но между ними была произведена длительная откачка катали-

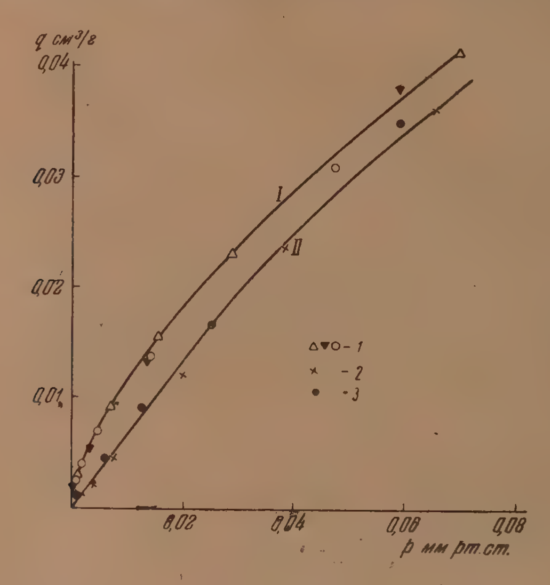


Рис. 11. Адсорбция O_2 при—183° С; *I* : *1* — на $Pt/BaSO_4$ I; *II*: *3* — на $BaSO_4$I, *2* — на $Pt/BaSO_4$ I после промежуточной откачки

затора при — 183° С. Третий опыт (кривая *II*) соответствует адсорбции кислорода на поверхности чистого $BaSO_4$I при —183° С. Результаты второго и третьего опытов совпали — точки легли на одну кривую. Изотермы *I* и *II*, как видно из графика, вначале расходятся, а затем идут параллельно друг другу. Разница между ними обусловлена наличием платины, нанесенной на поверхность сернокислого бария.

Данные рис. 11 показывают, что кислород, адсорбированный на $Pt/BaSO_4$, удаляется при низкотемпературной откачке (—183° С) только с поверхности носителя, а адсорбция его на поверхности платины, входящей в состав катализатора, необратима. Этот вывод подтверждается многими литературными данными [6].

Интересно отметить, что промежуточная откачка при —63,5° С уже приводит к частичному удалению кислорода с поверхности платины. При нагреве до 100° происходит полная десорбция кислорода, адсорбированного при —183° С.

Аналогичные результаты были получены при изучении адсорбции пропилена на $Pt/BaSO_4$ при —63,5° С. Оказалось, что для десорбции пропилена с поверхности платины необходим нагрев катализатора в вакууме примерно до +100° С.

Необратимый характер адсорбции пропилена и кислорода на платине дает возможность получать изотермы адсорбции газа на катализаторе и отдельно на носителе.

Для этого после измерения изотермы адсорбции на катализаторе необходимо, не повышая температуры, произвести откачку образца в высоком вакууме и повторить измерение изотермы. Повторные определения будут соответствовать адсорбции газа на поверхности носителя, а разность изотерм будет отвечать адсорбции газа на платине, входящей в состав катализатора.

Результаты, получаемые предлагаемым методом, характеризуют соотношение участвующих в адсорбции поверхностей катализатора и носителя.

Дополнительная проверка метода была произведена с образцом $Pt/BaSO_4II$, содержащим 8 вес.% платины. Помимо обычных измерений изотерм адсорбции с промежуточной откачкой образца катализатора был проведен следующий опыт: на образце платинового катализатора при —63,5° С была произведена адсорбция пропилена, а потом, при этой же температуре — длительная откачка его в высоком вакууме. Затем навеска катализатора была охлаждена до —183° С и на ней измерена адсорбция кислорода (рис. 12). Полученная изотерма совпадает с изотермой адсорбции кислорода на чистом сернокислом барии (рис. 12). На этот же график для сравнения нанесена изотерма адсорбции кислорода на $Pt/BaSO_4II$, полученная после высокотемпературной «тренировки» катализатора (кривая *I*, рис. 12). Обе кривые, так же как и на рис. 11, вначале расходятся, а затем идут параллельно друг другу. В этом случае изотерма *I* лежит значительно выше изотермы *II*, что указывает на большую поверхность платины во взятом для этих опытов образце катализатора.

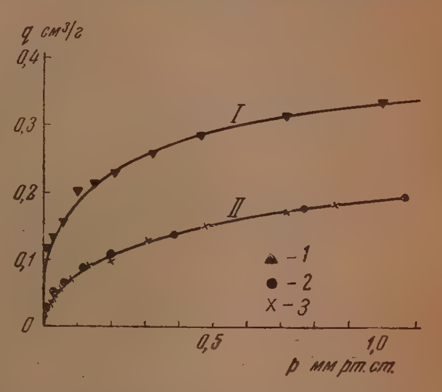


Рис. 12. Адсорбция O_2 при —183° С; *1* — на $Pt/BaSO_4II$; *2* — на $Pt/BaSO_4$ II, заполненном C_3H_6, и *3* — на $BaSO_4$ II

Полученный результат еще раз подтверждает, что разность изотерм *I* и *II* (рис. 11 и 12) соответствует адсорбции газа на платине, входящей в состав катализатора.

Из описанных опытов вытекает также, что весовое соотношение катализатора и носителя не соответствует соотношению их поверхностей, участвующих в адсорбции. Действительно, у образца катализатора, содержащего 5% платины по весу (рис. 11), участвующая в адсорбции поверхность платины соответствует примерно 0,005 см³ O_2, а для образца с 8% платины эта же величина равна $\sim$ 0,1 см³, т. е. в 20 раз больше. В то же время количество платины во втором образце увеличилось меньше чем вдвое. Причиной этого, вероятно, являются различные, быть может случайные, условия кристаллизации платины в процессе приготовления катализатора.

Использованный метод анализа катализаторов, заключающийся в измерениях двух изотерм адсорбции с промежуточной откачкой (без повышения температуры) между опытами, может быть применен и к другим системам в тех случаях, когда катализатор и носитель отличаются друг от друга по отношению к адсорбции какого-либо газа.

Выводы

1. Изучена низкотемперутарная адсорбция кислорода и пропилена на сернокислом барии и платиновом катализаторе: платине, нанесенной на сернокислый барий.

2. Установлено, что характер адсорбции кислорода и пропилена на платиновом катализаторе и носителе резко различен. Нанесение платины на поверхность $BaSO_4$ приводит к изменению вида изотерм, что связано с энергетической неоднородностью суммарной поверхности катализатора.

3. Предложен адсорбционный метод определения соотношения поверхностей катализатора и носителя.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
12.V.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Журн. физ. химии, 19, 185, 1945; Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1948.
2. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, Журн. физ. химии, 22, 1059, 1948.
3. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, ДАН, 2, 176, 1934; Изв. АН СССР, ОХН, 773, 1936.
4. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 15, 296, 1941.
5. H. Reischauer, Zs. phys. Chem., B, 26, 399, 1934.

О СКОРОСТИ СОЧЕТАНИЯ п-НИТРОБЕНЗОЛДИАЗОНИЯ С ДИЭТИЛАНИЛИНОМ В ПРИСУТСТВИИ ХИНОЛИНА

В. В. Козлов и Б. И. Степанов

Доказав ускоряющее влияние пиридина на реакцию азосочетания [1], мы решили испытать в этом отношении также и хинолин. Хинолин имеет интерес не только как ближайший аналог пиридина, но и потому, что Геллер [2], обнаруживший повышение выхода фенолтрисазобензола при сочетании диазобензола с фенолом в присутствии хинолина, отметил разницу в действии хинолина и пиридина (последний, по его данным, на указанную реакцию влияния не оказывает).

Опыты сочетания п-нитробензолдиазония с диэтиланилином в присутствии хинолина проводились в тех же условиях и константа скорости рассчитывалась по тому же уравнению, что и в опытах с пиридином [1]. Хинолин вводился в реакционную среду в виде раствора хлористоводородной соли, причем, как и в случае пиридина, величина pH хинолинового раствора соответствовала таковой раствора хлористоводородной соли диэтиланилина (3, 5).

Результаты опытов представлены в табл. 1.

Полученные результаты говорят о полной аналогии действия пиридина и хинолина на реакцию азосочетания. Не только характер изменения константы скорости сочетания при увеличении концентрации хинолина

Таблица 1

Константы скорости сочетания хлористого п-нитробензолдиазония с диэтиланилином в растворах хинолина при 15° (обозначения те же, что и в предыдущей статье [1])

Концентр. хинолина г-моль/л	a г-моль/л	τ мин.	Азота v мл	Азота b мм рт. ст.	Азота $t°$	$a-x$ г-моль/л	$K_{15}\cdot 10^4$ л·г-моль$^{-1}$мин.$^{-1}$
0,195	0,2525	10	42,0	752	18	0,2170	13,00
0,195	0,2525	20	39,1	752	18	0,2025	13,25
0,195	0,2525	60	34,0	752	19	0,1753	12,72
						Среднее	12,99±0,102
0,375	0,2417	16	39,2	754	16	0,1964	14,60
0,375	0,2417	32	36,2	754	16	0,1817	14,70
0,375	0,2417	85	30,4	757	16	0,1529	14,65
0,375	0,2417	100	29,3	757	16	0,1473	14,60
						Среднее	14,66±0,018
0,72	0,2202	10	40,6	757	17	0,1849	16,50
0,72	0,2202	22	37,2	757	17	0,1699	16,60
0,72	0,2202	74	30,0	757	16	0,1398	16,49
0,72	0,2202	125	27,5	757	17	0,1235	16,48

Таблица 1 (продолжение)

Концентр. хинолина г.моль/л	a г-моль/л	z мин.	Азота v мл	Азота b мм рт. ст.	Азота $t°$	$a-x$ г-моль/л	$K_{15}\cdot 10^4$ л.г-моль$^{-1}$ мин.$^{-1}$
						Среднее	16,52±0,014
1,28	0,1861	10	40,2	757	17	0,1549	18,00
1,28	0,1861	20	37,4	757	17	0,1442	17,85
1,28	0,1861	30	35,4	757	17	0,1365	17,85
1,28	0,1861	52	32,1	757	16	0,1244	18,07
1,28	0,1861	100	28,0	757	17	0,1080	17,90
						Среднее	17,93±0,029
1,74	0,1586	20	36,8	750	16	0,1206	20,75
1,74	0,1586	40	32,9	758	16	0,1089	20,25
1,74	0,1586	60	30,4	750	16	0,0994	21,33
1.74	0,1586	75	28,7	758	16	0,0950	20,92
						Среднее	20,81±0,150

Таблица 2

Константы скорости сочетания хлористого п-нитробензолдиазония с диэтиланилином в растворах пиридина и хинолина при 15°

Концентр. добавки г-мол./л	$K_{15}\cdot 10^4$ л·г-моль$^{-1}$ мин.$^{-1}$ в присутствии добавки: пиридина	хинолина
0 (вода)	7,39	7,39
0,195	13,34	12,99
0,375	15,04	14,66
0,72	16,39	16,52
1,28	17,91	17.93
1,74	20,86	20,81

в реакционной массе, но и численные значения констант практически совпадают с таковыми для раствора пиридина одинаковых молярных концентраций (табл. 2, в которой использованы данные предыдущей статьи [1]).

Полная аналогия в действии пиридина и хинолина ставит под сомнение замечание Геллера о том, что пиридин, в отличие от хинолина, не оказывает действия при сочетании фенола с диазобензолом.

Выводы

1. Определены константы скорости реакции сочетания п-нитробензолдиазония с диэтиланилином при 15° в растворах хинолина различных концентраций.

2. Обнаружена полная аналогия в ускоряющем действии хинолина и пиридина на реакцию азосочетания.

Химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
16.I.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Козлов, Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, 26, 592, 1952.
2. G. Heller, Journ. pr. Chem., 77, 189, 1908.

АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТОГО ГАЗА

В. И. Шехобалова, И. В. Крылова и Н. И. Кобозев

Окислительные процессы привлекали к себе большое внимание, и уже давно был предложен ряд гипотез для объяснения механизма каталитического окисления (Шонбейн, Клаузиус, вант-Гофф). Эти первоначальные теории сводили активирование кислорода к полному расщеплению его молекулы на отдельные атомы, с разными степенями полярности или разными зарядами. Однако ни одна из этих теорий не получила общего значения, и в настоящее время они имеют только исторический интерес.

Крупным прогрессом в развитии теории окисления явилось создание полвека назад А. Н. Бахом перекисной теории окисления. А. Н. Бах [1, 2] (аналогичные взгляды частично были развиты Энглером) установил, что в процессе окислительных реакций из молекулярного кислорода и компонентов реакционной системы образуются весьма активные и энергично действующие окислители, которые по структуре являются соединениями перекисного типа.

Таким образом, энергия, необходимая для активации кислорода, доставляется самим окисляемым телом, причем в молекуле кислорода разрывается только одна связь и она в виде радикала присоединяется к окисляемому телу.

По А. Н. Баху окисление происходит по следующей общей схеме:

$$A + O_2 \rightarrow A\begin{smallmatrix} O \\ | \\ O \end{smallmatrix}$$

$$AO_2 + B \rightarrow AO + BO$$

или

$$AO_2 + A \rightarrow 2AO,$$

т. е. перекись на второй стадии распадается с отдачей одного или двух атомов кислорода молекуле окисляемого тела. Теория А. Н. Баха сразу же приобрела выдающееся общехимическое значение и сохранила его до наших дней.

Образование перекиси было констатировано в многочисленных опытах при окислении как органических, так и неорганических веществ.

Основные представления перекисной теории А. Н. Баха полностью применимы и к рассмотрению вопросов окислительного гетерогенного катализа, особенно в соединении с идеями, развитыми другим крупнейшим нашим физико-химиком Н. А. Шиловым [3].

Изучая многочисленные гомогенные окислительные процессы, Н. А. Шилов дал в самой общей форме представления о взаимном влиянии друг на друга двух одновременно протекающих в одной среде реакций. Подобные реакции вошли в науку под данным Н. А. Шиловым названием «сопряженных» реакций.

По Н. А. Шилову, гомогенный окислительный катализ представляет частный случай сопряженных процессов, при котором концентрация индуктора неизменна, а фактор индукции равен бесконечности. При этом индуктор образует промежуточное соединение с актором, которое взаимодействует с акцептором с образованием конечных продуктов.

Перенесение этих воззрений на гетерогенный окислительный катализ в соединении с перекисной теорией дает возможность дать следующую схему элементарного механизма.

Индуктор — активный центр катализатора — соединяется с актором — молекулой кислорода — с образованием соединения перекисного типа; последнее взаимодействует с акцептором — окисляемым веществом, давая конечные продукты окисления. Схематически сказанное может быть изображено следующим образом:

$$\underset{\text{индуктор}}{Me} + \underset{\text{актор}}{O_2} \rightarrow \underset{\substack{\text{промежуточное}\\\text{соединение}\\\text{перекисного}\\\text{типа}}}{Me\langle{}^{O}_{O}|} + \underset{\text{акцептор}}{Ac.} \rightarrow \underset{\substack{\text{конечный}\\\text{продукт}\\\text{окисления}}}{Ac.\ On}$$

Совершенно другой подход к окислительным процессам дает дегидрогенизационная схема Виланда. Как известно, при каталитическом окислении Виланд [4] считает определяющим звеном не увеличение окислительной активности окисляющего агента, а ослабление связи и отщепление водорода от окисляемого вещества. Для соединений, не содержащих легко отщепляющихся водородных атомов, Виланд предполагает дегидрогенизацию их водородсодержащих форм — гидратов, т. е. приписывает особую роль действию воды при окислительных процессах.

Так, например, окисление сернистого газа по Виланду происходит следующим образом:

I стадия — гидратация

$$SO_2 + H_2O \rightarrow O_2S\langle^{OH}_{H}$$

II стадия — дегидрогенизация

$$O_2S\langle^{OH}_{H} \rightarrow H_2 + {}^{O}_{O}\!\!>\!S = O$$

т. е. реакция контактного получения серной кислоты является, с точки зрения Виланда, не истинным окислением, а дегидрогенизацией, при которой водород, отщепленный платиной, соединяется с кислородом. Таким образом, роль кислорода (особенно в случае палладия) сводится к второстепенной функции — освобождению активной поверхности катализатора от водорода путем образования воды.

Следует отметить, что А. Н. Бах дал обстоятельную критику [1] теории Виланда для гомогенных процессов. Но следует указать, что существование целого класса дегидрогенизирующих ферментов — дегидрогеназ — не позволяет считать схему Виланда полностью лишенной основания. Что же касается гетерогенно-каталитических процессов, то здесь вопрос о механизме окисления еще не имеет однозначного решения: является ли основным актом дегидрогенизация гидратных форм с последующим окислением водорода, или же таковым является непосредственное окисление субстрата активированным кислородом?

Существенный материал для выбора между двумя этими схемами может быть получен на основании изучения реакций методом теории активных ансамблей. Изучение каталитических реакций этим методом позволило установить, что различным процессам соответствует различное строение активного центра. В частности, твердо была доказана необходимость двухатомного ансамбля для всех случаев гидро- и дегидрогенизации [5—10]. Следовательно, если основным элементарным актом при окислении является дегидрогенизация, то активные центры окисления и дегидрогенизации должны совпадать.

Н. И. Кобозевым с сотрудниками [1] были исследованы некоторые окислительные процессы на ионных катализаторах, где для всех изученных

катализаторов активными центрами оказались единичные атомы, или ионы, адсорбированные носителем. Одноатомный ансамбль был получен и для катализа гремучего газа на платине; однако надо отметить, что этот случай является особым, поскольку здесь имеет место окисление самого водорода, и дегидрогенизационная схема, естественно, не применима.

В связи с изложенным мы поставили себе целью установить структуру активного центра при окислении сернистого газа на платине и палладии, нанесенных на разные носители, отличающиеся по химической природе и строению своей поверхности.

Методика эксперимента

Изучение активности платиновых катализаторов проводилось динамическим методом в стандартной изотермической установке, описанной Г. К. Боресковым, Плигуновым и Гуминской [12] и в ряде других работ [13, 14].

Схема установки дана на рис. 1. *А* — каталитическая печь с тремя обмотками, что позволяло, даже в случае высокоактивных катализаторов, достигать постоянства температуры по слою в пределах 3—4°. *В* — реакционная трубка, изготовленная из молибденового стекла, имела внутренний футляр для термометра. Перемещая термометр, можно было измерять температуру по всей длине слоя катализатора. Впаянная в середине трубки стеклянная насадка не давала кусочкам катализатора просыпаться вниз. Газ проходил через мелкие отверстия в нижней части насадки.

Сернистый газ подавался из баллона и проходил для осушки через промывалку с концентрированной серной кислотой. Воздух нагнетался воздуходувкой и для очистки от пыли и капель масла пропускался последовательно через колонки с активированным углем, силикагелем и промывалку с концентрированной серной кислотой.

Скорости газов контролировались по двум реометрам *С* с концентрированной серной кислотой. Калибрирование реометров производилось по воздуху путем измерения объема вытесненной жидкости за определенный промежуток времени. Калибрирование реометра для сернистого газа окончательно производилось анализом по Райху.

Рис. 1. Схема установки для окисления SO_2

После реометров газы поступали в стеклянный сосуд *Д*, наполненный стеклянными бусами, служивший смесителем. Из смесителя газы проходили через колонку со стеклянной ватой и поступали в реакционную трубку. Температура опыта измерялась термометром на 500° С с ценой деления в 2°.

Анализ состава входящих и выходящих из реакционной трубки газов производился по Райху. Для опытов бралась 6—6,5% смесь сернистого газа с воздухом.

Об активности катализаторов судилось по проценту контактирования сернистого газа. Выход в процентах в дальнейшем везде обозначается через *А* — общая активность.

Обычно мы производили изучение активности катализаторов при трех температурах, начиная с более высокой. После проведения серии опытов мы возвращались к первой температуре, чтобы проверить неизменность активности катализатора во время опытов.

Приготовление катализаторов

Процесс приготовления катализаторов слагался из следующих общих стадий:

1) Приготовление носителей (в работе применялся силикагель и ряд алюмогелей, отличающихся по способу приготовления).

2) Определение удельной поверхности носителей.

3) Приготовление раствора платината.

4) Установление титра раствора платината путем весового определения платины сероводородным методом.

5) Адсорбция раствора платината носителем.
6) Восстановление катализатора.

Остановимся более подробно на некоторых стадиях.

Приготовление носителей

В качестве носителей нами использовались силикагель и алюмогель. Силикагель употреблялся одного вида. Алюмогель был испробован различный и мы в дальнейшем будем отличать: алюмогель «С» и алюмогель «Ф».

Силикагель

Нами брался крупнопористый силикагель Воскресенского завода (предоставленный в наше распоряжение лабораторией адсорбции МГУ). Средняя величина пор, определенная Киселевым, Романчук, Микас и др. [15], оказалась около 30—60 Å.

Из общей массы силикагеля отбирались светлые прозрачные кусочки и многократно промывались горячей соляной кислотой (1 : 2) до полного исчезновения следов железа (качественная реакция на $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$), после чего силикагель тщательно отмывался дестиллированной водой от хлор-иона, высушивался сначала в сушильном шкафу при 130° и прокаливался в муфельной печи в течение 4 час. при 550°.

Отобранные одного размера кусочки такого силикагеля хранились в банке с притертой пробкой. Часть такого силикагеля истиралась в порошок и служила для изготовления катализаторов из порошкообразных носителей.

Получение алюмогеля «С»

К 7,5 л 4% раствора аммиака, нагретого до 60°, при сильном размешивании (механическая мешалка) сразу приливают нагретый до 65° раствор сульфата алюминия в воде (500 г соли в 1,5 л воды). Затем, прекратив нагревание, продолжают перемешивание еще 15 мин., дают отстояться, сифонируют маточный раствор, промывают осадок пять раз дестиллированной водой, после чего вносят 4 л 4% аммиака, нагретого до 70°. Обработка аммиаком продолжается 15 мин. Осадок промывают еще 10—12 раз водой, фильтруют и окончательно отмывают от следов SO_4'' иона на воронке Бюхнера.

Полученный гель высушивался в сушильном шкафу, причем температура постепенно повышалась от 50 до 130°, и затем прокаливался в муфельной печи в течение 4 час. при 550°. После этого часть алюмогеля раскалывалась на кусочки одинаковой величины, другая часть растиралась в агатовой ступке в порошок и служила для приготовления катализатора из порошка.

Алюмогель «Ф»

Алюмогель «Ф» получался обработкой хлористого алюминия водяным паром [16]. Хлористый алюминий очищался от примеси железа сублимацией, причем пары хлористого алюминия проходили через толстый слой плавленого алюминия. Эту операцию в зависимости от содержания железа в исходном хлористом алюминии повторяли один или несколько раз. Гидролиз хлористого алюминия производился в кварцевой трубке, через которую при помощи водоструйного насоса просасывались водяные пары.

Температура печи поддерживалась 180—200°.

Гидролиз в основном заканчивался в течение нескольких часов, но очень долго происходило отмывание гидроокиси алюминия от Cl'-иона парами воды (в нашем случае отмывание производилось в течение двух недель). Полученный таким образом алюмогель высушивался в трубке при 200° в токе очищенного воздуха, измельчался в порошок и прокаливался 4 часа при 550°.

Поверхность носителей определялась по теплоте смачивания водой и метиловым спиртом в случае силикагеля и метиловым спиртом в случае алюмогелей и оказалась равной для силикагеля 300 м²/г, алюмогеля «С» 250 м²/г, алюмогеля «Ф» 150 м²/г. При адсорбции платины на кусочках алюмогеля и силикагеля, даже при продолжительной адсорбции вплоть до 48 час., не происходит равномерного проникновения платины в глубину кусочков, и концентрация платины меняется по толщине, постепенно уменьшаясь к центру. Поэтому мы были вынуждены производить адсорбцию соответствующего раствора платината на носителях, истертых до состояния мелкого порошка, восстанавливать адсорбированный платинат до металлической платины, спрессовывать порошок в гидравлическом прессе в лепешку и после этого раскалывать на кусочки нужного размера. Этим достигалось совершенно равномерное заполнение носителя катализатором.

Восстановление производилось 4 часа при 300° электролитическим водородом. Произведенное проверочное дополнительное восстановление в течение 4 час. не меняло активности катализатора.

Опыты производились при скорости потока газа 50 л/час и трех температурах. Кривые общей и удельной активности даны на одном и том же рисунке, причем точки общей активности обозначены простыми кружочками, а удельной активности зачерненными.

Катализатор — платина на силикагеле

Эксперименты проводились при трех температурах: 450, 400 и 350° С. Серия проведенных опытов охватывала довольно значительный интервал концентраций катализатора: степень заполнения силикагеля платиной менялась от $\alpha = 0{,}00025$ до $\alpha = 0{,}0404$ моноатомарного слоя.

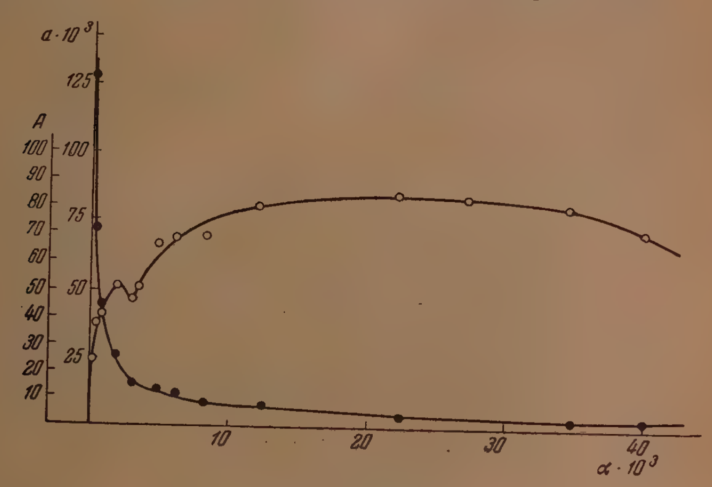


Рис. 2. Pt на силикагеле. $t = 450°$

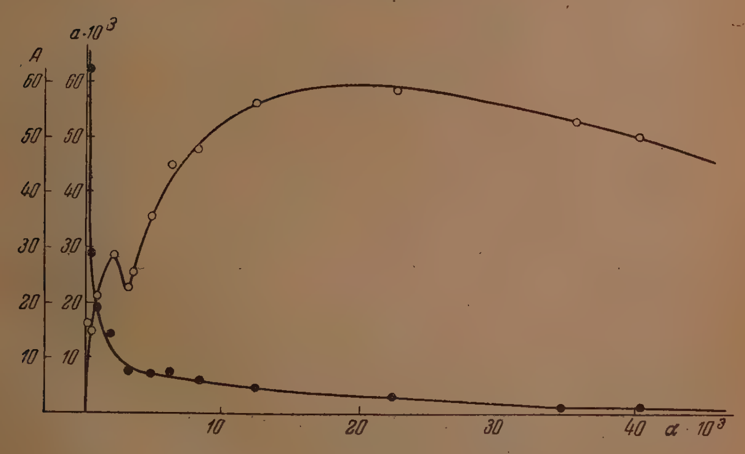


Рис. 3. Pt на силикагеле. $t = 400°$

Общая активность катализатора, как функция степени заполнения, представлена для исследованных температур на рис. 2—4. Как видно, кривые общей активности имеют при $\alpha \simeq 0{,}02$ плоский, но ясно заметный максимум. На тех же рисунках для выяснения строения активных центров приведены величины удельной активности $\left(\text{равной отношению } \frac{A}{\alpha}\right)$, как функции степени заполнения.

Вид кривых удельной активности, повторяющийся при всех температурах, указывает на активность одноатомного ансамбля [Pt_1]. Таким образом, простейшим, элементарным активным центром при контактном окислении сернистого газа является единичный атом платины, адсорбированный носителем.

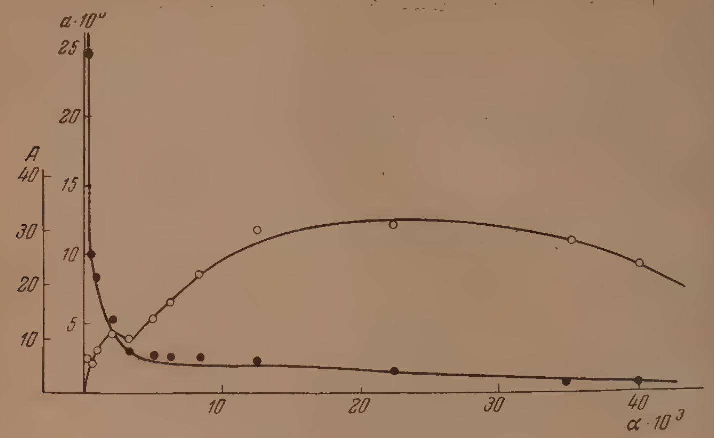


Рис. 4. Pt на силикагеле. $t = 350°$

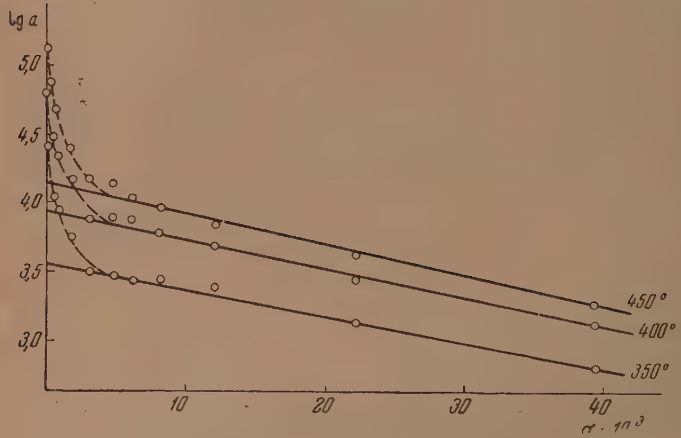


Рис. 5. Pt на силикагеле. Определение площади миграции

Для определения величины площади области миграции p на рис. 5 отложены логарифмы удельной активности в зависимости от α. Для прямолинейного участка величина области миграции, вычисленная из тангенса угла наклона, оказалась равной при 450° С — 52, при 400° С — 47 и при 350° С — 42 атомным площадям. Как видно из этих данных, области миграции на поверхности силикагеля в интервале 100° С резко не меняются, давая вполне закономерное, но небольшое увеличение с ростом температуры. Таким образом, эти области представляют достаточно устойчивые структурные образования на поверхности носителя, лишь слабо зависящие от температуры.

Исходя из определенных значений площади миграции и положения максимумов на кривых общей активности, можно по формуле $n = p\alpha_{\text{макс}}$ вычислить n, для которого довольно точно получается значение, близкое к единице (величины n для каждой температуры даны в табл. 1).

Таблица 1

t	p	Δ	$l=\sqrt{\Delta}$	a_0	r_0	$n=p\sigma_{макс.}$
450°	52	$3{,}98\cdot10^{-14}$	$1{,}99\cdot10^{-7}$	$1{,}42\cdot10^{4}$	$3{,}58\cdot10^{-18}$	1,02
400°	47	$3{,}58\cdot10^{-14}$	$1{,}9\cdot10^{-7}$	$0{,}87\cdot10^{4}$	$2{,}2\cdot10^{-18}$	0,92
350°	40	$3{,}05\cdot10^{-14}$	$1{,}75\cdot10^{-7}$	$0{,}34\cdot10^{4}$	$0{,}88\cdot10^{-18}$	0,8

Значения активности единичного ансамбля вычислялись из $\lg a_0$ — отрезка, отсекаемого прямой $\lg a$ от α на оси ординат по формуле:

$$\lg a = \lg a_0 - \frac{p}{2{,}3}\alpha;$$

S — удельная поверхность силикагеля, равная 300 м²/г; σ — площадь атома платины, равная $7{,}62\cdot10^{-16}$ см²; $\Delta = p\sigma$ см².

Результаты расчета приведены в табл. 1.

Катализатор — платина на алюмогеле «С»

Изучение активности катализаторов проводилось в интервале степеней заполнения от 0,00015 до 0,04 при температурах 400, 350 и 300° С. Вид кривых как общей, так и удельной активности при всех температурах хорошо воспроизводится.

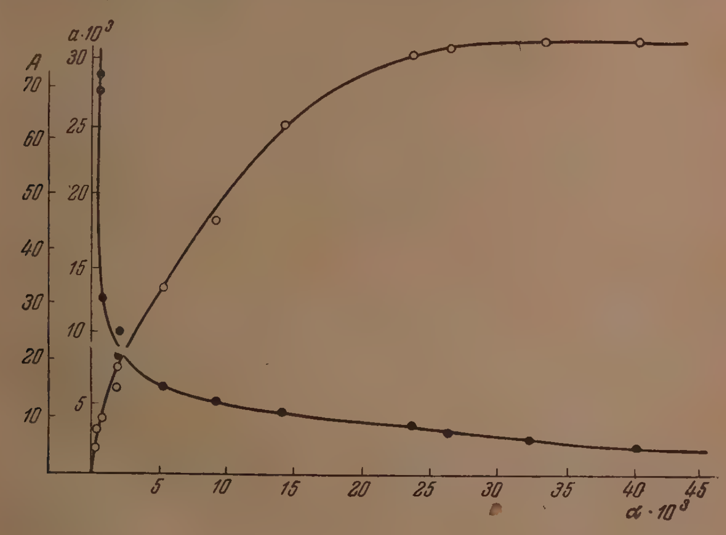


Рис. 6. Pt на алюмогеле «С». $t = 400°$

На рис. 6—8 даны кривые общей и удельной активности в зависимости от степени заполнения. Экспоненциальное падение удельной активности со степенью заполнения убедительно свидетельствует, как и в случае силикагеля (в качестве носителя), об активности одноатомного ансамбля платины.

Зависимость $\lg a$ от α дана на рис. 9, а соответствующие значения p, Δ, r для трех температур в табл. 2.

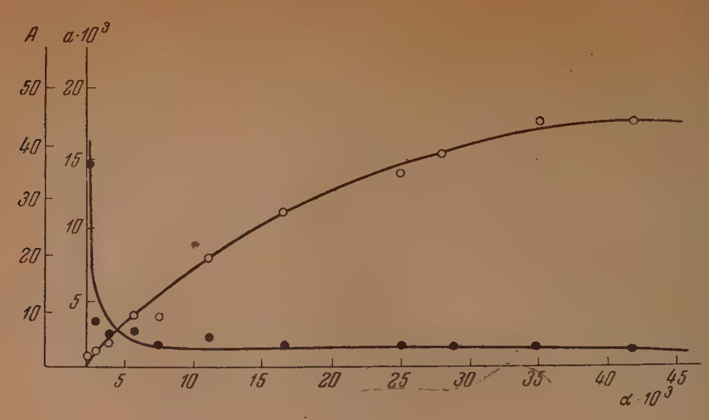


Рис. 7. Pt на алюмогеле «С». $t = 350°$

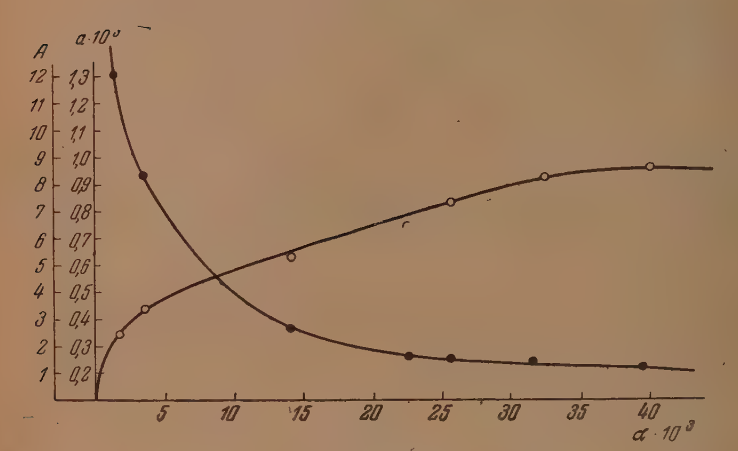


Рис. 8. Pt на алюмогеле «С». $t = 300°$

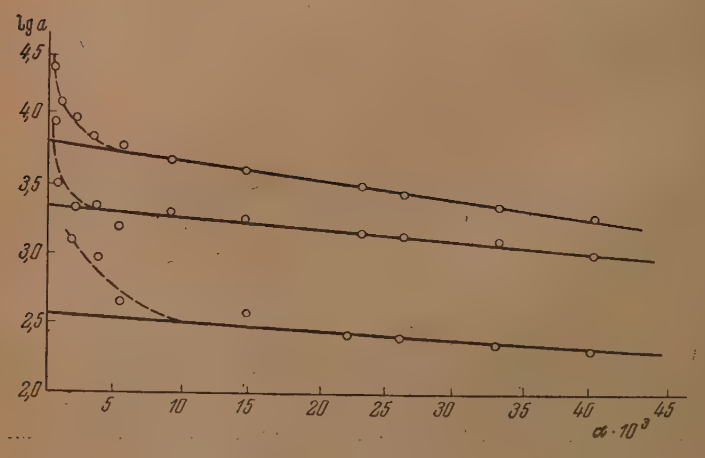


Рис. 9. Pt на алюмогеле «С». Определение площади миграции

Таблица 2

t	p	Δ	$l=\sqrt{\Delta}$	a_0	r_0	$n=p\alpha_{макс.}$
400°	32	$2{,}44\cdot10^{-14}$	$1{,}56\cdot10^{-7}$	$6{,}61\cdot10^{3}$	$2{,}02\cdot10^{-18}$	—
350°	21	$1{,}66\cdot10^{-14}$	$1{,}27\cdot10^{-7}$	$2{,}52\cdot10^{3}$	$0{,}76\cdot10^{-18}$	—
300°	16	$1{,}22\cdot10^{-14}$	$1{,}1\cdot10^{-7}$	$0{,}5\cdot10^{3}$	$0{,}15\cdot10^{-18}$	—

Как видно из таблицы, значения областей миграции меньше, чем для силикагеля, а зависимость от температуры более резко выражена.

Катализатор — платина на алюмогеле «Ф»

Катализаторы — платина на алюмогеле «Ф» — изучались в интервале степеней заполнения от 0,00037 до 0,017 моноатомарного слоя. Результаты измерений каталитической активности при температурах в 450 и 400° С даны на рис. 10, 11.

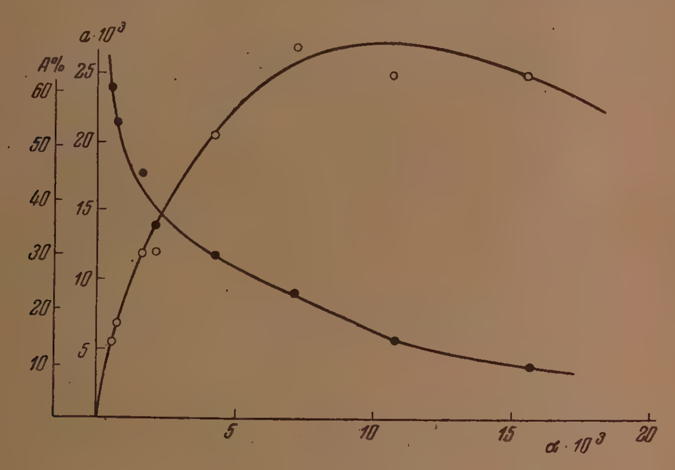


Рис. 10. Pt на алюмогеле «Ф». $t = 450°$

Как видно (см. рис. 12), экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую для зависимости логарифма удельной активности от степени заполнения, что свидетельствует об активности одноатомного ансамбля платины и в этом случае.

Кривые общей активности проходят через максимум при $\alpha = 0{,}01$. Площадь миграции, вычисленная из тангенса угла наклона прямой $\lg a = f(\alpha)$, равна 108 при 450° и 94 при 400° (рис. 12).

Отсюда, и из положения максимума на кривой общей активности получается значение $n = p\,\alpha_{макс}$, близкое к единице. Значения Δ, l, r представлены в табл. 3.

Таблица 3

t	p	Δ	$l=\sqrt{\Delta}$	a_0	r_0	$n=p\alpha_{макс.}$
450°	108	$8{,}25\cdot10^{-14}$	$2{,}88\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{4}$	$10\cdot10^{-18}$	1,08
400°	94	$7{,}2\cdot10^{-14}$	$2{,}68\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{4}$	$5{,}1\cdot10^{-18}$	0,85

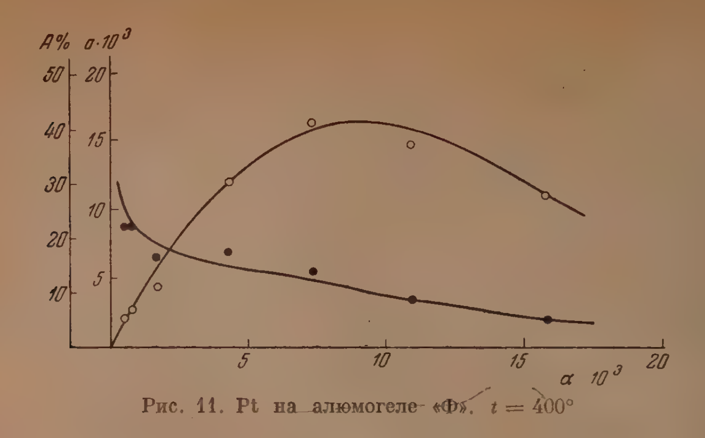


Рис. 11. Pt на алюмогеле «Ф». $t = 400°$

Катализатор — палладий на силикагеле

Кроме платины, и другие металлы платиновой группы также катализируют окисление сернистого газа, но в значительно меньшей степени. Их активность снижается в последовательности: $Pt > Rh > Ir > Pd$. Эти данные приведены в работе Велера [17], изучавшего при одинаковых условиях активность платины, иридия и палладия.

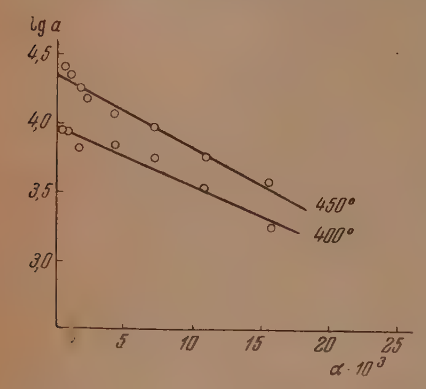


Рис. 12. Pt на алюмогеле «Ф». Определение площади миграции

В нашей работе мы решили применить, кроме платины, еще один металл платиновой группы, чтобы выяснить, оказывает ли влияние природа металла на механизм реакции окисления и структуру активного центра.

В качестве такого металла нами был выбран палладий, так как в этом случае можно было ожидать наибольшего отклонения в свойствах катализатора по сравнению с платиной. Опыты производились при двух температурах: 500 и 450° С. Скорость потока газовой смеси равнялась 50 л/час. Оказалось, что активность палладиевых катализаторов значительно меньше платиновых (соответствующие активности одного ансамбля при 450° С равны $r_{0\,Pd} = 3{,}1 \cdot 10^{-19}$ и $r_{0\,Pt} = 3{,}5 \cdot 10^{-18}$.

Кривые общей и удельной активности даны на рис. 13, 14. Кривые общей активности со степенью заполнения довольно быстро достигают некоторого значения и затем сохраняют почти постоянный ход. Площади миграции были вычислены обычным способом и оказались равными 63 при 500° и 50 при 450° (рис. 15), что хорошо совпадает с величиной p, найденной из опытов с Pt/SiO_2.

Кривые удельной активности имеют характерный для одноатомного ансамбля вид. Следовательно, как для случая катализаторов, полученных нанесением платины, так и для палладиевых катализаторов структура активного центра оказалась одинаковой, что дает возможность предположить одинаковый механизм окисления сернистого газа, как на платине, так и на палладии.

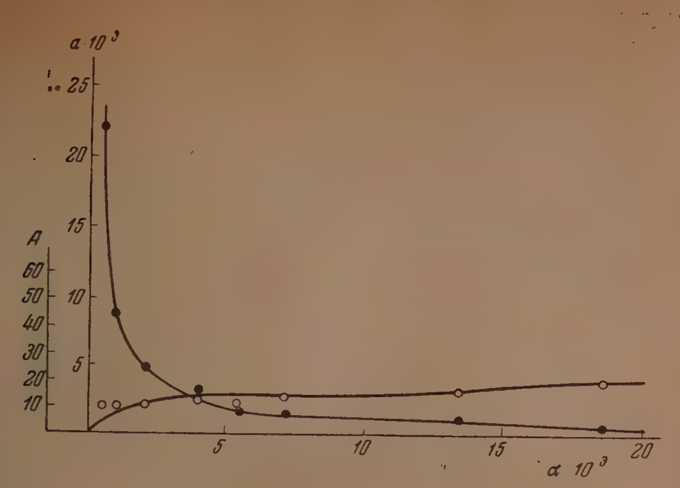


Рис. 13. Pd на силикагеле. $t = 500°$

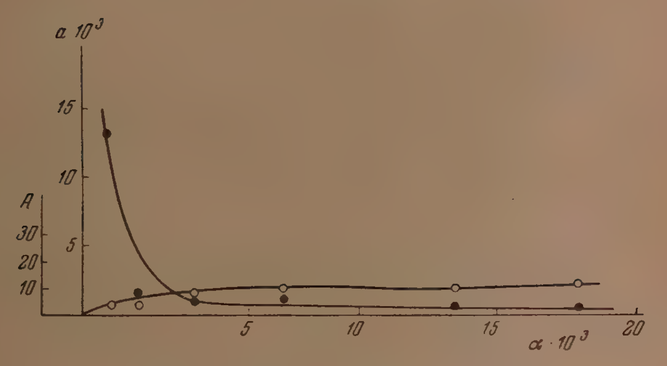


Рис. 14. Pd на силикагеле. $t = 450°$

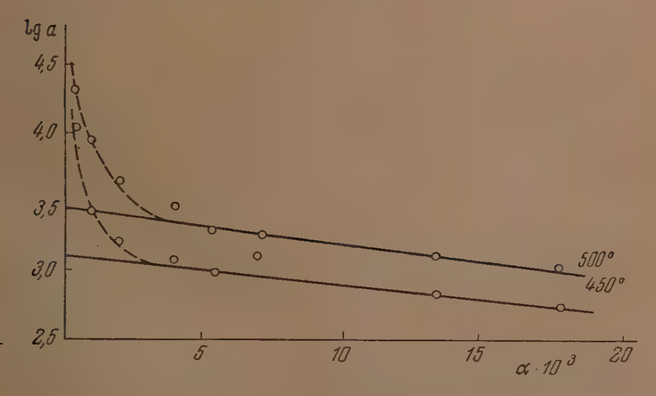


Рис. 15. Pd на силикагеле. Определение площади миграции

Обсуждение результатов

Таким образом в результате проведенных экспериментов по окислению сернистого газа на платине и палладии оказалось, что:

1. Простейшим активным центром окисления является единичный атом платины или палладия.

2. Каталитическая активность одноатомного ансамбля платиновых катализаторов во много раз выше таковой же для палладиевых.

3. Область миграции, как и предполагалось в теории активных ансамблей, является функцией температуры, но растет с увеличением последней довольно медленно.

4. Каталитическая активность ансамбля растет с температурой.

5. Для всех носителей, кроме алюмогеля «Ф», при малых степенях заполнения (порядка нескольких единиц 10^{-3}) наблюдается аномальное возрастание удельной активности, соответствующее изгибу на прямой $\lg a = f(\alpha)$.

Факт активности одноатомного ансамбля позволяет сделать определенные заключения относительно механизма контактного окисления сернистого газа.

Как уже было показано, в случае каталитической активности единичного атома катализатора, окислительный процесс может быть наиболее правдоподобно объяснен через образование промежуточного соединения между активным центром и кислородом, в котором одна из связей разорвана, и молекула двумя освободившимися валентностями связана с металлом*.

Действительно, при сравнении строения молекул SO_2 и SO_3 видно, что угол между связями S — O в первой равен 120°, причем третий, вновь присоединяющийся атом кислорода образует новую связь также под углом в 120°, симметрично расположенную к двум ранее существовавшим. Следовательно, переход к молекуле SO_3 связан лишь с изменением валентности серы, так как расстояние между атомами S — O и углы сохраняются без изменения. Этот переход требует неизмеримо меньшей энергии, чем разрыв связи в молекуле кислорода (117 ккал), и поэтому вполне справедливо мнение, считающее определяющей стадией при окислении SO_2 активирование молекулы кислорода.

Г. К. Боресков [13] подробно разбирал механизм окисления сернистого газа. Им была предложена следующая схема:

1. Адсорбция сернистого газа на платине, покрытой молекулами кислорода,

$$SO_2 + O \cdot Pt \rightarrow SO_2 \cdot O \cdot Pt.$$

2. Перегруппировка электронов, приводящая к образованию на поверхности катализатора групп SO_3.

3. Отщепление SO_3 с поверхности платины.

4. Адсорбция кислорода на платине.

Нужно, однако, отметить, что стадии 1 и 2 кинетически неразличимы. Кроме того, по смыслу схемы, стадию 4 следовало бы считать первым, а не последним звеном процесса. Г. К. Боресков считает лимитирующей стадией адсорбцию SO_2 на комплексе PtO; но так как стадия образования комплекса $SO_2 \cdot PtO$ не отличима от образования адсорбированной молекулы SO_3, то по существу механизм Г. К. Борескова сводится к одному из обычных представлений при окислительных процессах, по которому лимитирующим звеном является акт передачи активированного (например, атомарного) кислорода от катализатора к акцептору, в данном случае к SO_2.

---

* В данном случае равно возможно образование двух структур:

Pt(=O)(—O) и Pt(—O—O—) [кольцо].

Таким образом нам представляется наиболее вероятным следующий механизм окисления сернистого газа на металлических катализаторах:

П е р в а я с т а д и я — активация кислорода путем присоединения его молекулы к единичному атому платины:

$$Pt + O_2 \rightarrow Pt\langle{}^{O}_{O}|\ \text{или}\ Pt\langle{}^{\nearrow O}_{\searrow O}. \qquad (I)$$

В т о р а я с т а д и я — передача активированного кислорода молекуле SO_2:

$$\text{а)}\ Pt\langle{}^{O}_{O}| + SO_2 \rightarrow PtO + SO_3\ \text{или}\ Pt\langle{}^{\nearrow O}_{\searrow O} + SO_2 \rightarrow PtO + SO_3; \qquad (II)$$

$$\text{б)}\ PtO + SO_2 \rightarrow Pt + SO_3$$

и далее I стадия.

Аналогично, конечно, эта схема может быть использована и для палладиевых катализаторов.

Образование соединений типа MeO_2, повидимому, не редко. Так, Н. И. Кобозев [18], исследуя распад перекиси водорода на ионных и металлических катализаторах, пришел к выводу, что механизм процесса заключается, во-первых, в переходе кислородных атомов к катализирующему центру (F):

$$F + 2H_2O_2 \rightarrow F\langle{}^{\nearrow O}_{\searrow O} + 2H_2O,$$

и, во-вторых, в последующей внутримолекулярной рекомбинации (молизации) этих атомов:

$$F\langle{}^{\nearrow O}_{\searrow O} \rightarrow F + O_2.$$

Очевидно, что механизм расщепления перекиси является обращением окислительного механизма.

Согласно другой работе Н. И. Кобозева и Н. А. Решетовской [7] катализ гремучего газа на платине осуществляется также на одноатомном ансамбле и начальная стадия протекает через образование

$$Pt\langle{}^{O}_{O}|,$$

и уже после этого происходит взаимодействие водорода с перекисным соединением.

В свете изложенных результатов можно сделать выбор между нашим, чисто окислительным механизмом и дегидрогенизационной схемой Виланда. Так как, исходя из этой схемы, следовало бы на основании теории активных ансамблей ожидать активности двухатомного ансамбля, а в нашей работе была доказана активность единичного ансамбля, то в случае гетерогенного каталитического окисления сернистого газа схему Виланда следует считать неприменимой*.

В связи с тем, что при исследовании контактного окисления SO_2 нами употреблялись различные носители, представляется возможным дать новый материал к разрешению вопроса о влиянии носителя на каталитическую активность.

Первый вывод, который может быть сделан на основании нашей работы, — это отсутствие влияния носителя на структуру активного центра. Действительно, при нанесении платины и палладия на силикагель и на два различных сорта алюмогеля простейшими активными центрами оказываются единичные атомы платины и палладия.

* Против схемы Виланда также ясно говорит значительно меньшая активность палладия, обладающего наивысшей д е г и д р а г е н и з а ц и о н н о й активностью.

Однако рассмотрение экспериментального материала показывает, что все же носитель вносит свою определенную специфику в каталитический процесс.

На рис. 16 приведены кривые общей активности для силикагеля и алюмогелей «С» и «Ф» при двух температурах.

Рассмотрим ход кривых при температуре 400° С. Прежде всего обращает на себя внимание различная степень резкости максимумов общей активности и различное их положение. Этот факт находит простое и логическое объяснение при сравнении величин областей миграции для исследованных носителей: для силикагеля — 47, для алюмогеля «С» — 33,

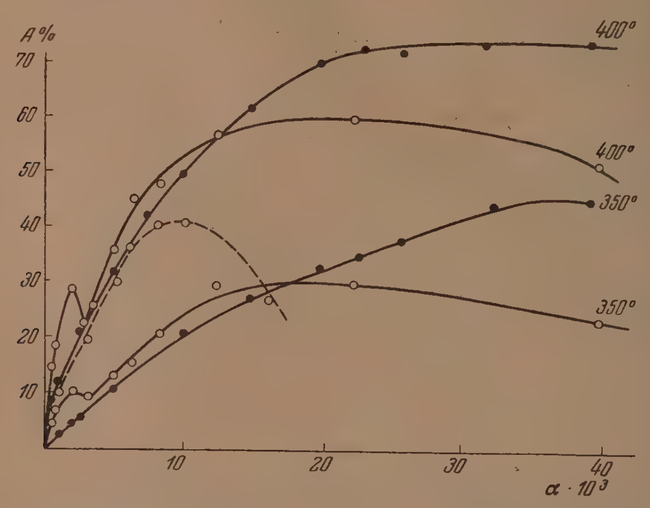


Рис. 16. Сравнительные кривые общей активности. Черные кружки — Pt на алюмогеле «С»; светлые кружки — Pt на силикагеле; светлые кружки с пунктиром — Pt на алюмогеле «Ф»

алюмогеля «Ф» — 94 атомных площади. Чем больше область миграции, тем, очевидно, при более разведенных слоях должен лежать максимум общей активности, что в действительности и имеет место.

На рис. 17 приведены кривые вероятности образования одноатомного ансамбля для трех исследованных носителей. Очевидно, что эти кривые симбатны с кривыми общей активности и отличаются от них только по ординате на множитель, содержащий специфическое для каждого носителя произведение.

Как видно, чем больше величина области миграции на носителе, тем при прочих равных условиях резче должен быть выражен экстремальный характер кривых вероятности, а следовательно, и кривых общей активности. Действительно, из сравнения рис. 16 и 17 можно заметить, что для одних и тех же носителей положение максимумов и общий характер соответствующих кривых совпадают. В этой связи становится понятной размытость максимума кривой общей активности для алюмогеля «С» и отчетливый характер его для алюмогеля «Ф».

Обращает на себя внимание, что до достижения максимума кривые общей активности практически совпадают, и только за максимумом начинается расхождение, что связано не с химической природой носителя, а с особенностями строения его поверхности, обуславливаемыми способом приготовления. Действительно, поверхность алюмогеля «Ф» примерно в два раза меньше, чем у силикагеля, а площади миграции в два раза больше; следовательно, число площадей миграции будет в четыре раза меньше;

отсюда понятно, что вероятность образования различных ансамблей будет для них различна, и если для силикагеля мы имеем при данном заполнении еще возрастание активности, то для алюмогеля «Ф» — уже снижение вследствие заметного падения вероятности образования одноатомных ансамблей.

Таким образом носитель вносит специфичность в катализируемый процесс, благодаря геометрическим особенностям своего строения (в основном,— величине области миграции и общей поверхности).

Мы рассчитали также активности одного платинового ансамбля. Оказалось, что для силикагеля и алюмогеля «С» они близки между собой и составляют примерно $2 \cdot 10^{-18}$, а для алюмогеля «Ф» несколько больше — $5 \cdot 10^{-18}$.

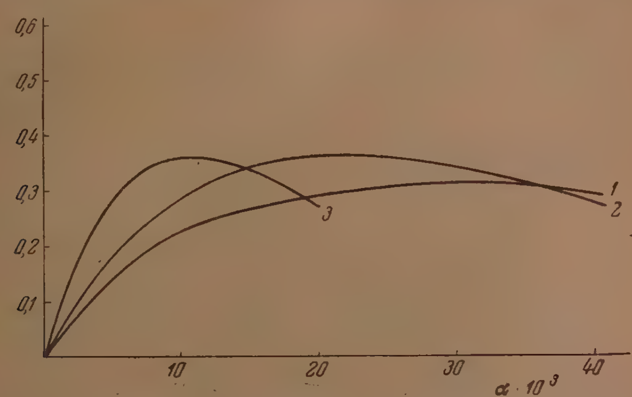


Рис. 17. Вероятность образования одноатомного ансамбля для исследованных носителей. *1* — алюмогель «С», *2* — силикагель, *3* — алюмогель «Ф»

Таким образом носитель изменяет величину каталитической активности одного ансамбля лишь в небольших пределах.

Интересным фактом, отчетливо установленным в нашей работе, является аномальное повышение удельной активности при очень малых степенях заполнения на всех носителях, за исключением алюмогеля «Ф». Это хорошо можно видеть на графиках.

Вслед за прямолинейным участком, требуемым теорией, наблюдается начиная $\alpha \approx 3 \cdot 10^{-4}$, резкий подъем экспериментальных точек над прямой.

Исходя из уравнения

$$\lg a = \lg a_0 - \frac{p}{2,3}\alpha = \lg r_0 \frac{S}{\Delta} - \frac{p}{2,3}\alpha,$$

эту аномалию можно объяснить только за счет возрастания величины r_0, т. е. активности единичного ансамбля для первых адсорбированных на носителе порций катализатора.

В табл. 4 это явление выражено путем сравнения величин r_0 (каталитической активности, вычисленной из $\lg a$ (α) и r_0' (активности для наиболее разведенных слоев).

Объяснение этого явления облегчается тем фактом, что для алюмогеля «Ф» $\lg (a) = f(\alpha)$ представляет на всем участке исследованных степеней заполнения прямую линию и для этого носителя r_0 совпадает с r_0'.

Алюмогель «Ф» готовился нами по способу А. В. Фроста, разработанному им для получения носителей с однородной поверхностью. Изотермы адсорбции метилового спирта на нем были получены Т. В. Антипиной [16] и оказались подчиняющимися уравнению Ленгмюра.

Поскольку на однородном носителе $\lg(a) = f(\alpha)$ дает прямые линии, то наблюденную аномалию в повышении активности первых адсорбированных на носителе атомов катализатора следует отнести за счет специфической неоднородности отдельных участков носителя, особо эффективно воздействующих на активность атомов катализатора. Таким образом при сильно разведенных слоях носитель способен оказывать влияние на катализируемый процесс благодаря неоднородности своей поверхности.

Таблица 4

$t°$	r_0	r_0'
Силикагель		
450°	$3{,}58 \cdot 10^{-18}$	$3{,}2 \cdot 10^{-17}$
400°	$2{,}2 \cdot 10^{-18}$	$1{,}62 \cdot 10^{-17}$
350°	$0{,}88 \cdot 10^{-18}$	$0{,}64 \cdot 10^{-17}$
Алюмогель		
400°	$2{,}02 \cdot 10^{-18}$	$9{,}10^{-18}$
350°	$0{,}76 \cdot 10^{-18}$	$4{,}3 \cdot 10^{-18}$
300°	$0{,}127 \cdot 10^{-18}$	—

Выводы

1. Элементарными центрами окисления сернистого газа являются одноатомные ансамбли $[Pt_1]$, $[Pd_1]$ независимо от химической природы катализирующего металла (Pt, Pd) и носителя.

2. Активность одноатомного ансамбля платины лишь слабо зависит от природы носителя.

3. Наблюдаемая зависимость активности от степени заполнения количественно удовлетворяет уравнениям теории активных ансамбля.

4. Носитель может оказывать влияние на активность катализатора своим геометрическим строением и неоднородностью своей поверхности, причем последнее влияние проявляется лишь при очень большом разведении слоя катализатора на носителе.

5. Активность единичных атомов Pt, Pd при окислении сернистого газа доказывает чисто окислительный характер этого процесса, идущего через активацию молекул кислорода, и опровергает дегидрогенизационную схему Виланда, требующую активности двухатомного ансамбля.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
8.VI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Бах, Сборник «Избранные труды», Л., ОНТИ, Химтеоретиздат, 1937.
2. А. Н. Бах, Успехи химии, 3, 177, 1934.
3. Н. А. Шилов, О сопряженных реакциях окисления, Москва, 1905.
4. Виланд, Успехи химии 8, 527, 1939.
5. В. В. Монбланова, Н. И. Кобозев, П. С. Филиппович, Журн. физ. химии, 13, 326, 1939.
6. В. М. Грязнов, Л. К. Усова, А. В. Фрост, Вестн. Моск. ун-та, серия физ.-мат. и естеств. наук, 3, 107, 1943.
7. Н. И. Кобозев и Н. А. Решетовская, Журн. физ. химии, 23, 388, 1949.
8. Zimmerman, Ber., 63, 373, 1930.
9. А. В. Фрост и Ю. П. Лапин, Вестн. Моск. ун-та, 1, 95, 1946.
10. Д. В. Сокольский и К. Н. Стендер, Журн. физ. химии, 25, 369, 1951.
11. Н. А. Зубович, Диссертация, МГУ, 1945.
12. Г. К. Боресков, Укр. хим. журн., 10, 446, 1935.
13. Г. К. Боресков, Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Карпова, 1949.
14. Е. А. Кричевская, Журн. физ. химии, 21, 1252, 1947.
15. А. В. Киселев, Журн. физ. химии, 21, 1223, 1947.
16. Т. В. Антипина, Диссертация МГУ, 1949.
17. Veler, Ber., 39, 3549, 1906.
18. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 15, 882, 1941.

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ. I

СИСТЕМА ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ — 1,2-ДИХЛОРЭТАН — БЕНЗОЛ

В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткулина

Если не считать давно опубликованных работ Шрейнемакерса [1], в литературе почти отсутствуют данные по температурной зависимости давления пара трехкомпонентных систем летучих жидкостей. Между тем такие данные часто оказываются необходимыми для решения теоретических вопросов. В настоящей статье приводятся полученные нами экспериментальные данные по давлению и составу пара трехкомпонентной системы этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — бензол. Компоненты были выбраны так, чтобы система, образованная ими, была неидеальной.

Вещества, употребленные в работе, подвергались тщательной очистке. Продажный криоскопический бензол перегонялся на колонке эффективностью в 14 теоретических тарелок. При этом вода, если она еще имеется, уходит в первую фракцию. Дихлорэтан подвергался перегонке на той же колонке после предварительной очистки. Этиловый спирт вначале обезвоживался кипячением с CaO и затем перегонялся. Очищенные таким образом вещества имели следующие константы:

Вещество	$d_{4°}^{30°}$	$n_D^{25°}$	Темп. кип. при p=760 мм	Давление пара при		
				40°	50°	60°
Этиловый спирт	0,7818	1,3589	78,3	134,4	222,0	353,6
Бензол	0,8682	1,4976	80,1	183,8	271,6	393,0
Дихлорэтан	1,2412	1,4420	82,5	156,6	235,6	345,0

Давление пара всех двойных и тройной систем было измерено с точностью 0,1—0,2 мм при температурах 40, 50 и 60° на несколько измененном приборе Скэтчарда [2]. Температура кипения смесей измерялась с точностью 0,02°. Анализ двойных систем проводился рефрактометрически, а тройных систем — по двум свойствам: показателю преломления и плотности. Показатель преломления измерялся на рефрактометре Аббе при 25°, плотность измерялась пикнометрически в термостате при температуре 30°+0,025.

Аналитическая диаграмма представлена на рис. 1.

Изотермы давления пара системы бензол — 1,2-дихлорэтан представляют собой кривые, очень незначительно вогнутые к оси состава. Наши экспериментальные данные по этой системе практически совпадают с данными В. А. Киреева [3], поэтому они здесь не приводятся.

Данные по системе этиловый спирт — дихлорэтан несколько отличаются от известных уже в литературе [4].

Поскольку и в том и в другом случае измерения производились на одном и том же приборе, несовпадение экспериментальных данных, вероятно, объясняется тем, что спирт, использованный в ранее выполненной работе, не был абсолютно сухим. Как мы экспериментально выяснили, присутствие небольшого количества воды значительно повышает общее давление пара. Поэтому спирт, использованный в настоящей работе, был особенно тщательно обезвожен. Полученные нами данные для системы этиловый спирт — дихлорэтан представлены в табл. 1, в которой n_x

и n_y — показатель преломления смесей, соответственно, жидкости и пара, x и y — молярная доля дихлорэтана в жидкости и паре. P, p_1 и p_2 — общее давление и парциальные давления компонентов.

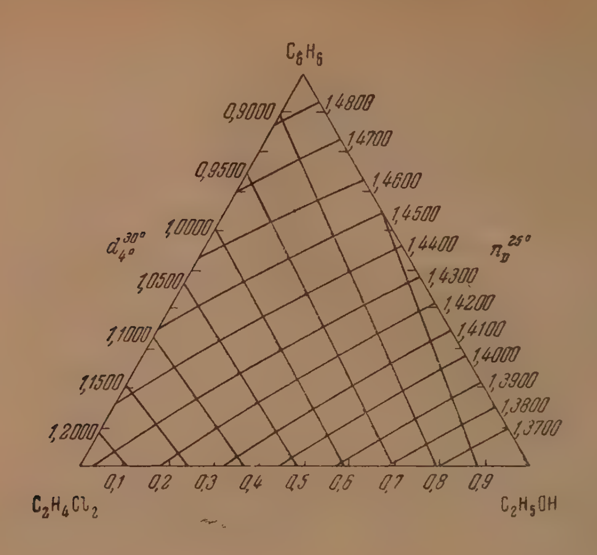


Таблица 1

Этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан

n_x $t = 20°$	n_y $t = 20°$	x	y	P	p_1	p_2
			$t = 40°$			
—	—	0,000	0,000	134,4	0,0	134,4
1,3668	1,3817	0,052	0,200	158,7	31,8	126,9
1,3731	1,3944	0,113	0,344	179,0	61,6	117,4
1,3836	1,4050	0,220	0,467	201,3	94,0	107,3
1,3958	1,4108	0,358	0,541	214,8	116,2	98,6
1,4081	1,4136	0,508	0,575	219,4	126,2	93,2
1,4157	1,4157	0,600	0,598	220,0	131,6	88,4
1,4204	1,4160	0,654	0,605	220,0	133,1	86,9
1,4282	1,4180	0,768	0,632	217,0	137,2	79,8
1,4360	1,4213	0,876	0,675	208,5	140,8	67,7
1,4421	1,4310	0,967	0,808	184,0	148,7	35,3
—	—	1,000	1,000	156,6	156,6	0,0
			$t = 50°$			
—	—	0,000	0,000	222,6	0,0	222,6
1,3673	1,3811	0,057	0,197	258,5	50,9	207,6
1,3742	1,3932	0,124	0,328	287,1	94,2	192,9
1,3848	1,4028	0,234	0,440	316,8	139,4	177,4
1,3964	1,4084	0,364	0,510	332,5	169,6	162,9
1,4088	1,4116	0,512	0,550	337,9	185,9	152,0
1,4152	1,4131	0,598	0,569	338,0	192,3	145,7
1,4202	1,4141	0,660	0,580	336,7	195,3	141,4
1,4307	1,4171	0,806	0,622	328,7	204,5	124,2
1,4351	1,4192	0,868	0,649	317,8	206,3	111,5
1,4419	1,4307	0,961	0,806	274,6	221,3	53,3
—	—	1,000	1,000	235,6	235,6	0,0

Таблица 1 (продолжение)

n_x $t=20°$	n_y $t=20°$	x	y	P	p_1	p_2
			$t=60°$			
—	—	0,000	0,000	353,6	0,0	353,6
1,3678	1,3812	0,061	0,196	403,5	79,1	324,4
1,3750	1,3928	0,132	0,323	444,0	143,4	300,6
1,3864	1,4018	0,258	0,430	486,0	209,0	277,0
1,3972	1,4065	0,374	0,487	499,5	243,3	256,2
1,4089	1,4096	0,517	0,526	504,1	265,2	238,9
1,4140	1,4108	0,579	0,540	503,5	271,9	231,6
1,4190	1,4124	0,645	0,562	500,5	281,3	219,2
1,4303	1,4141	0,797	0,580	491,5	285,1	206,4
1,4343	1,4170	0,853	0,619	470,8	290,5	179,3
1,4416	1,4307	0,957	0,806	400,7	323,0	77,7
—	—	1,000	1,000	344,5	344,5	0,0

В табл. 2 представлены аналогичные данные для системы этиловый спирт — бензол, где обозначения те же самые, только x и y — молярная доля бензола в жидкости и паре. Общее давление системы спирт—бензол при 50 и 60° хорошо совпадает с аналогичными данными Шрейнемакерса [1].

Таблица 2

Бензол — этиловый спирт

n_x $t=25°$	n_y $t=25°$	x	y	P	p_1	p_2
			$t=40°$			
1,3589	1,3589	0,000	0,000	134,4	0,0	134,4
1,3619	1,3760	0,013	0,088	145,6	12,8	132,8
1,3701	1,4051	0,057	0,253	169,5	42,9	126,6
1,3814	1,4264	0,120	0,395	196,3	77,5	118,8
1,3953	1,4402	0,198	0,493	219,4	108,2	111,2
1,4120	1,4492	0,298	0,560	237,3	132,9	104,2
1,4282	1,4536	0,408	0,595	245,7	146,2	99,5
1,4423	1,4563	0,510	0,616	248,8	153,2	95,6
1,4570	1,4589	0,622	0,638	252,3	160,9	91,4
1,4765	1,4622	0,796	0,668	249,1	166,4	82,7
1,4884	1,4682	0,905	0,720	239,8	172,6	67,2
1,4958	1,4829	0,980	0,855	208,4	178,2	30,2
1,4976	1,4976	1,000	1,000	183,8	183,8	0,00
			$t=50°$			
1,3589	1,3589	0,000	0,000	222,6	0,00	222,6
1,3623	1,3765	0,016	0,091	239,6	21,8	217,8
1,3712	1,4052	0,064	0,255	276,8	70,6	206,2
1,3841	1,4259	0,134	0,390	316,8	123,5	193,3
1,3974	1,4376	0,210	0,474	344,4	163,2	181,2
1,4134	1,4451	0,306	0,530	366,9	194,4	172,5
1,4291	1,4500	0,414	0,566	378,1	214,0	164,1
1,4430	1,4528	0,514	0,589	383,2	225,7	157,5
1,4562	1,4553	0,615	0,608	384,6	233,8	150,8
1,4761	1,4591	0,794	0,640	378,3	242,3	136,0
1,4888	1,4659	0,911	0,700	358,7	251,1	107,6
1,4953	1,4808	0,975	0,835	314,7	262,8	51,9
1,4976	1,4976	1,000	1,000	271,6	271,6	0,00

Таблица 2 (продолжение)

n_x $t=25°$	n_y $t=25°$	x	y	P	p_1	p_2
			$t=60°$			
1,3589	1,3589	0,000	0,000	353,6	0,00	353,6
1,3629	1,3771	0,019	0,096	377,4	36,2	341,2
1,3725	1,4050	0,071	0,253	431,6	109,2	322,4
1,3856	1,4238	0,141	0,375	485,0	181,9	303,1
1,4004	1,4360	0,229	0,463	524,2	242,8	281,4
1,4154	1,4424	0,320	0,510	548,7	279,8	268,9
1,4318	1,4472	0,432	0,545	562,6	306,8	256,0
1,4433	1,4496	0,516	0,564	566,6	319,5	247,1
1,4548	1,4518	0,602	0,580	568,0	329,4	238,6
1,4634	1,4532	0,678	0,592	565,0	334,5	230,5
1,4785	1,4573	0,815	0,625	553,7	346,0	207,7
1,4898	1,4648	0,920	0,690	518,2	357,5	160,7
1,4953	1,4811	0,974	0,839	452,7	379,8	72,9
1,4976	1,4976	1,000	1,000	393,0	393,0	0,000

Правильность экспериментальных данных равновесия пар — жидкость в изученных нами двойных системах спирт — бензол и спирт — дихлорэтан, была проверена тремя методами:

а) методом относительной летучести [5],

б) методом коэффициентов активности [6] и

в) методом, основанным на применении уравнения Гиббса — Дюгема [6]. Так, например, проверка при помощи коэффициентов активности по видоизмененному уравнению Гиббса — Дюгема:

$$\frac{d\ln\gamma_1}{dx} : \frac{d\ln\gamma_2}{d(1-x)} = \frac{1-x}{x},$$

для обеих систем дала следующие результаты:

x	$\frac{1-x}{x}$	$\frac{d\lg\gamma_1}{dx}$	$\frac{d\lg\gamma_2}{d(1-x)}$
		Спирт—бензол	Спирт—дихлорэтан
0,25	3,00	2,95	3,18
0,50	1,00	1,00	1,03
0,75	0,33	0,36	0,34

Здесь x и γ_1 — молярная доля и коэффициент активности первого компонента. Первым компонентом в данном случае является в одной системе бензол, в другой — дихлорэтан. Эта проверка показывает достаточно высокую точность данных равновесия пар—жидкость. К такому же заключению приводит проверка и по другим методам. Это показывает, что в смысле оценки точности экспериментальных данных равновесия пар — жидкость упомянутые методы равноценны.

Системы спирт — бензол и спирт — дихлорэтан являются типичными неидеальными системами с ярко выраженными положительными азеотропами. Составы азеотропных смесей, определенные графически по диаграмме пар — жидкость, следующие:

Темп. кип.	Спирт—бензол		Спирт—дихлорэтан	
	P (мм)	Мол. % спирта	P (мм)	Мол. % спирта
40°	252,5	36,0	220,2	40,6
50°	384,6	39,2	338,1	44,0
60°	568,2	42,3	504,5	47,5

Из этих данных видно, что состав азеотропных смесей изменяется с температурой прямолинейно. Проверив это соотношение на других системах, мы убедились, что такая линейная зависимость в интервале температур от 20° до температуры кипения веществ, хотя и не строго, сохраняется во многих системах. Эта частная зависимость, возможно, не имеющая общего характера, позволяет приблизительно судить о составе азеотропной смеси при любой температуре, если известен состав ее при двух других температурах. Состав можно найти или графически или по уравнению

$$x = x_* + a(T_* - T),$$

где a — эмпирическая константа, x и x_* — состав азеотропной смеси соответственно при температурах T и T_*. В табл. 3 приводится состав азеотропных смесей при нормальном давлении, найденный путем графической экстраполяции. Для сравнения приведены литературные данные.

Таблица 3

Системы	Т. кип. при p=760 мм	Мол. доля первого компонента		Разность
		Литерат. данные	Вычисл. данные	
$C_2H_5OH - C_6H_6$	68,24°	0,448	0,448	0,000
$C_2H_5OH - C_2H_4Cl_2$	70,5	0,558	0,510	0,032
$C_2H_5OH - CH_3COOC_2H_5$	71,8	0,460	0,468	0,008
$C_2H_5OH - CHCl_3$	59,3	0,158	0,164	0,006
$CH_3OH - CHCl_3$	53,5	0,345	0,352	0,007
$C_2H_5OH - C_6H_5CH_3$	76,65	0,810	0,798	0,012

Для предварительных расчетов, которые часто необходимы на практике, такая сходимость вполне удовлетворительна. Более точную температурную зависимость состава азеотропных смесей дают более сложные уравнения, например уравнение В. А. Киреева [7].

Для тройной системы было изучено пять разрезов с различными постоянными соотношениями бензола и дихлорэтана. Полученные данные представлены в табл. 4—6. В этих таблицах разрезы отмечены римскими цифрами. На рис. 2 представлена диаграмма этой тройной системы при 50°, на которой сплошные линии изображают проекцию поверхности жидкости, пунктирные линии — проекцию поверхности пара.

Поверхности пара и жидкости имеют «желоб» максимумов давления пара от одного двойного азеотропа до другого и касаются друг друга в пяти точках, соответствующих чистым компонентам и двойным азеотропам. Состав пара при перегонке стремится в пределе к составам, приходящимся на линию, соединяющую двойные азеотропы (непереходимая линия). Таким образом, в системе имеется два двойных положительных азеотропа, два поля перегонки и одна непереходимая линия. Поверхности пара и жидкости по непереходимой линии не соприкасаются.

Методом графической интерполяции коэффициентов активности [8], исходя только из данных по двойным системам, были теоретически вычис-

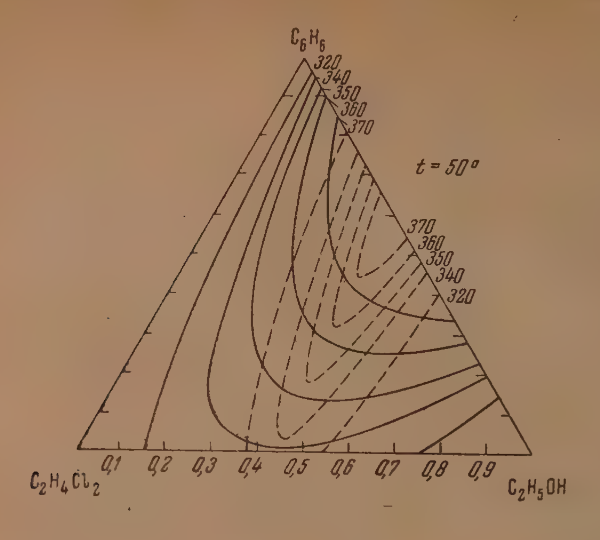


Таблица 4

Этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — бензол. $t = 40°$

	x		y		P	$p_{C_2H_5OH}$	$p_{C_2H_4Cl_2}$
	C_2H_5OH	$C_2H_4Cl_2$	C_2H_5OH	$C_2H_4Cl_2$			
I	0,000	0,144	0,000	0,112	180,5	0,0	20,2
	0,945	0,010	0,767	0,031	164,3	126,0	5,1
	0,905	0,021	0,660	0,045	185,2	122,2	8,3
	0,838	0,032	0,553	0,052	206,0	113,9	10,7
	0,764	0,046	0,491	0,059	223,4	109,7	13,2
	0,688	0,050	0,448	0,064	233,7	104,7	14,9
	0,600	0,059	0,418	0,065	241,2	100,8	15,8
	0,530	0,070	0,398	0,068	243,7	97,0	16,6
	0,457	0,079	0,385	0,069	245,5	94,5	16,9
	0,418	0,082	0,378	0,072	246,6	93,2	17,4
	0,352	0,095	0,367	0,073	246,7	90,5	18,0
	0,282	0,106	0,353	0,075	245,4	86,6	18,4
	0,200	0,113	0,329	0,084	242,9	79,9	20,4
	0,123	0,123	0,298	0,082	236,7	70,5	19,4
	0,071	0,137	0,249	0,090	227,1	56,5	20,4
II	0,000	0,301	0,000	0,250	176,6	0,0	44,2
	0,960	0,018	0,806	0,056	158,4	127,7	8,9
	0,910	0,035	0,675	0,081	179,7	121,3	14,9
	0,841	0,069	0,564	0,111	202,6	114,3	22,5
	0,768	0,074	0,504	0,122	218,2	110,0	26,6
	0,688	0,096	0,454	0,139	229,1	104,0	31,8
	0,621	0,119	0,430	0,144	233,7	100,5	33,6
	0,548	0,138	0,414	0,147	238,0	98,5	34,9
	0,500	0,152	0,404	0,150	239,0	96,5	35,8
	0,430	0,169	0,388	0,153	240,5	93,3	36,8
	0,378	0,187	0,376	0,156	241,0	90,6	37,6
	0,330	0,204	0,367	0,159	241,1	88,5	38,3
	0,263	0,222	0,352	0,163	239,9	84,4	39,1
	0,194	0,245	0,333	1,168	237,2	79,0	39,8
	0,121	0,268	0,300	0,176	232,0	69,6	40,8
	0,064	0,285	0,244	0,195	221,3	54,0	43,2

Таблица 4 (продолжение)

x		y		P	$p_{C_2H_5OH}$	$p_{C_2H_4Cl_2}$
C_2H_5OH	$C_2H_4Cl_2$	C_2H_5OH	$C_2H_4Cl_2$			
III 0,000	0,501	0,000	0,455	171,3		77,9
0,925	0,041	0,728	0,124	169,5	0,0	21,0
0,853	0,077	0,585	0,191	195,6	123,4	37,4
0,736	0,134	0,481	0,236	218,3	114,4	51,5
0,583	0,210	0,418	0,264	230,4	105,0	60,8
0,478	0,261	0,397	0,273	234,4	96,3	64,0
0,383	0,308	0,375	0,277	235,3	93,1	65,2
0,301	0,347	0,359	0,285	234,2	88,2	66,7
0,252	0,384	0,348	0,304	233,4	84,1	71,0
0,209	0,401	0,344	0,302	232,4	81,2	70,2
0,107	0,450	—	—	225,3	79,9	—
0,073	0,469	0,258	0,340	215,9	—	73,4
					55,7	
IV 0,000	0,723	0,000	0,680	165,0		112,2
0,923	0,059	0,744	0,176	168,1	0,0	29,6
0,871	0,094	0,624	0,255	187,7	125,1	47,9
0,796	0,149	0,539	0,320	203,3	117,1	65,0
0,737	0,195	0,497	0,345	213,0	109,6	73,5
0,654	0,251	0,461	0,366	220,3	105,9	80,6
0,547	0,328	0,426	0,393	226,0	101,6	88,8
0,459	0,392	0,406	0,404	228,0	96,3	92,1
0,400	0,433	0,395	0,411	228,1	92,6	93,7
0,349	0,471	0,383	0,416	228,1	90,1	94,9
0,281	0,519	0,363	0,433	227,1	87,4	98,3
0,208	0,575	0,349	0,444	225,3	82,4	100,0
0,143	0,626	0,318	0,463	220,3	78,6	102,0
0,084	0,665	0,277	0,492	211,0	70,1	103,8
0,038	0,696	0,217	0,532	198,7	58,4	105,7
					43,1	
V 0,000	0,860	0,000	0,835	161,1	0,0	134,4
0,845	0,130	0,608	0,328	188,8	114,8	61,9
0,720	0,240	0,505	0,414	210,0	106,1	86,9
0,603	0,339	0,451	0,460	219,6	99,0	101,0
0,515	0,416	0,426	0,478	222,1	94,6	106,2
0,444	0,478	0,408	0,492	223,6	91,2	110,0
0,386	0,524	0,397	0,502	223,9	88,9	112,4
0,323	0,590	0,384	0,518	223,6	85,7	115,8
0,241	0,658	0,356	0,538	221,4	78,8	119,1
0,139	0,751	0,322	0,573	215,9	69,5	123,7
0,082	0,783	0,278	0,605	207,5	57,7	125,5

лены парциальные и общее давления пара при температуре 50°. Причем линии постоянного коэффициента активности в этой системе в треугольной диаграмме являются прямыми линиями, что намного упрощает интерполяцию. Вычисленные значения и экспериментальные данные даны в табл. 7. В этой таблице, в первом столбце дана молярная доля спирта в жидкости, постоянное соотношение двух других компонентов дано в начале каждого разреза $p_с$, $p_б$ и $p_д$ — парциальные давления, соответственно спирта, бензола и дихлорэтана, P — общее давление. Как видно из таблицы, расхождение между вычисленными и экспериментальными значениями не превышает в среднем 2%. Следовательно, этот метод вполне может быть применен для теоретического вычисления равновесия пар — жидкость в тройных системах подобного типа, что подтверждает вывод авторов, предложивших этот метод. Поскольку вычисления просты и несложны и для вычисления требуются только данные по бинарным системам, то этот метод имеет преимущество перед известными в литературе другими методами теоретического вычисления данных равновесия пар — жидкость в тройных системах.

Таблица 5

Этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — бензол. $t = 50°$

x		y		P	$p_{C_2H_5OH}$	$p_{C_2H_4Cl_2}$
C_2H_5OH	$C_2H_4Cl_2$	C_2H_5OH	$C_2H_4Cl_2$			
I 0,000	0,141	0,000	0,113	266,6	0,0	30,1
0,935	0,015	0,767	0,031	270,5	207,5	8,4
0,887	0,023	0,668	0,040	299,2	199,9	12,0
0,820	0,035	0,574	0,051	327,4	187,9	16,7
0,741	0,044	0,509	0,058	350,0	178,2	20,3
0,665	0,048	0,470	0,061	362,9	170,6	22,1
0,583	0,060	0,442	0,066	370,5	163,8	24,4
0,524	0,071	0,423	0,066	374,4	158,4	24,7
0,456	0,077	0,411	0,067	375,9	154,5	25,2
0,413	0,083	0,401	0,068	376,6	151,0	25,6
0,357	0,093	0,392	0,068	375,9	147,3	25,6
0,284	0,104	0,376	0,072	374,1	140,7	26,9
0,211	0,111	0,356	0,080	370,8	132,0	29,7
0,137	0,121	0,326	0,084	360,6	117,6	30,3
0,073	0,135	0,264	0,086	340,4	89,9	29,3
II 0,000	0,302	0,000	0,251	261,4	0,0	65,6
0,949	0,020	0,806	0,056	259,8	209,4	14,5
0,896	0,038	0,680	0,080	292,6	199,0	23,4
0,825	0,063	0,579	0,108	323,8	187,5	35,0
0,746	0,080	0,520	0,119	344,0	178,9	40,9
0,671	0,101	0,477	0,133	356,8	170,2	47,5
0,601	0,121	0,454	0,139	362,9	164,8	50,4
0,539	0,140	0,438	0,140	366,6	160,6	51,3
0,484	0,155	0,425	0,145	368,5	156,6	53,4
0,423	0,166	0,414	0,145	369,8	153,1	53,6
0,386	0,183	0,405	0,145	369,3	149,6	53,5
0,345	0,195	0,396	0,145	369,2	146,2	53,5
0,271	0,219	0,380	0,155	366,4	139,2	56,8
0,198	0,240	0,355	0,163	361,0	128,2	58,8
0,118	0,266	0,321	0,171	349,2	112,1	59,7
0,065	0,285	0,251	0,194	330,2	82,9	64,1
III 0,000	0,500	0,000	0,452	254,4	0,0	116,0
0,984	0,010	0,906	0,050	236,3	214,1	11,8
0,920	0,042	0,736	0,123	276,6	203,6	34,0
0,838	0,085	0,591	0,186	312,6	184,7	58,1
0,718	0,144	0,501	0,227	342,3	171,5	77,7
0,569	0,215	0,441	0,254	355,3	156,7	90,2
0,471	0,266	0,421	0,261	360,1	151,6	94,0
0,389	0,302	0,403	0,261	360,5	145,3	94,1
0,318	0,339	0,391	0,273	359,0	140,4	98,0
0,269	0,366	0,380	0,283	356,9	135,6	101,0
0,206	0,389	0,369	0,285	353,8	130,6	100,8
0,153	0,434	—	—	346,2	—	—
0,069	0,467	0,270	0,330	324,5	87,6	107,1
IV 0,000	0,734	0,000	0,677	246,2	0,0	166,7
0,914	0,066	0,742	0,178	274,6	203,7	48,9
0,853	0,106	0,633	0,250	302,2	191,3	75,6
0,782	0,156	0,563	0,300	321,3	180,9	96,4
0,707	0,212	0,514	0,331	335,3	172,3	111,0
0,630	0,270	0,482	0,352	343,0	165,3	120,7
0,544	0,330	0,458	0,367	348,4	159,5	127,9
0,454	0,392	0,431	0,388	350,3	151,0	135,9
0,406	0,424	0,421	0,389	350,4	147,5	136,3
0,360	0,460	0,409	0,400	350,1	143,2	140,0
0,296	0,507	0,398	0,409	349,0	138,9	142,7
0,218	0,570	0,374	0,422	346,8	129,7	146,4

Таблица 5 (продолжение)

x C_2H_5OH	x $C_2H_4Cl_2$	y C_2H_5OH	y $C_2H_4Cl_2$	P	$p_{C_2H_5OH}$	$p_{C_2H_4Cl_2}$
IV 0,145	0,621	0,339	0,450	333,7	113,1	150,2
0,086	0,663	0,283	0,487	316,2	89,5	154,0
0,050	0,689	0,225	0,526	298,9	67,3	157,2
V 0,000	0,862	0,000	0,840	240,2	0,0	201,6
0,829	0,143	0,611	0,324	305,5	186,7	99,0
0,705	0,255	0,521	0,401	330,2	172,0	132,4
0,585	0,355	0,474	0,441	340,1	161,2	150,0
0,503	0,427	0,451	0,458	343,4	154,9	157,3
0,444	0,478	0,437	0,469	343,4	151,1	161,0
0,398	0,513	0,419	0,487	344,3	144,3	167,6
0,341	0,564	0,410	0,489	343,0	140,6	167,7
0,259	0,641	0,392	0,509	341,3	133,8	173,7
0,147	0,739	0,337	0,555	327,7	110,4	181,9
0,092	0,788	0,291	0,596	314,8	91,6	187,6

Таблица 6

Этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — бензол. $t = 60°$

x C_2H_5OH	x $C_2H_4Cl_2$	y C_2H_5OH	y $C_2H_4Cl_2$	P	$p_{C_2H_5OH}$	$p_{C_2H_4Cl_2}$
I 0,000	0,140	0,000	0,114	387,2	0,0	44,1
0,929	0,016	0,767	0,031	426,4	327,0	13,2
0,877	0,022	0,665	0,042	466,4	310,2	19,6
0,804	0,037	0,589	0,049	502,5	296,0	24,6
0,729	0,045	0,533	0,055	528,8	281,8	29,1
0,651	0,049	0,500	0,056	544,4	272,2	30,5
0,577	0,060	0,470	0,064	552,3	259,6	35,3
0,514	0,070	0,444	0,064	556,0	246,9	35,6
0,457	0,079	0,436	0,065	557,4	243,0	35,7
0,419	0,081	0,430	0,063	557,6	239,8	35,1
0,372	0,090	0,420	0,067	557,0	233,9	37,3
0,294	0,101	0,399	0,071	553,8	221,0	39,3
0,205	0,110	0,362	0,079	543,5	196,7	42,9
0,139	0,120	0,333	0,081	526,0	175,2	41,6
0,076	0,133	0,281	0,082	493,6	138,7	40,5
II 0,000	0,290	0,000	0,253	381,0	0,0	96,4
0,947	0,020	0,806	0,056	408,1	328,9	29,5
0,882	0,042	0,684	0,081	455,2	311,4	36,9
0,809	0,063	0,585	0,102	495,6	289,9	50,6
0,728	0,080	0,538	0,118	521,6	280,6	61,5
0,655	0,101	0,492	0,131	534,9	263,2	70,1
0,591	0,122	0,478	0,132	541,6	258,9	71,5
0,530	0,140	0,463	0,137	545,5	252,6	74,7
0,477	0,155	0,446	0,140	547,4	244,1	76,6
0,434	0,161	0,436	0,140	548,8	239,3	76,8
0,403	0,172	0,429	0,138	547,8	235,0	75,6
0,370	0,186	0,426	0,137	547,2	233,1	75,0
0,281	0,210	0,404	0,149	542,8	219,3	80,9
0,206	0,235	0,381	0,156	534,0	203,4	83,4
0,121	0,266	0,346	0,161	516,0	178,5	83,1
0,067	0,280	0,272	0,187	482,5	131,2	85,4

Таблица 6 (продолжение)

x: C_2H_5OH	x: $C_2H_4Cl_2$	y: C_2H_5OH	y: $C_2H_4Cl_2$	P	$p_{C_2H_5OH}$	$p_{C_2H_4Cl_2}$
III 0,000	0,499	0,000	0,445	371,8	0,0	165,4
0,983	0,011	0,908	0,049	375,0	340,5	18,4
0,917	0,044	0,739	0,118	430,4	318,1	50,8
0,830	0,088	0,616	0,176	479,2	295,2	84,3
0,699	0,154	0,526	0,220	516,5	271,7	113,6
0,573	0,214	0,473	0,237	531,5	251,4	126,0
0,474	0,263	0,450	0,242	536,9	241,6	129,9
0,403	0,296	0,428	0,255	536,7	229,7	136,9
0,346	0,320	0,418	0,257	534,3	223,3	137,3
0,279	0,360	0,409	0,266	529,5	216,6	140,8
0,207	0,399	0,390	0,276	519,9	202,8	143,5
0,070	0,465	0,302	0,310	472,3	142,6	146,4
IV 0,000	0,722	0,000	0,678	360,2	0,0	244,2
0,908	0,071	0,745	0,175	427,7	318,6	74,8
0,846	0,108	0,641	0,241	464,7	297,9	112,0
0,772	0,164	0,572	0,293	491,6	281,2	144,0
0,699	0,220	0,531	0,323	506,3	268,8	163,5
0,620	0,276	0,507	0,336	514,9	261,1	173,0
0,535	0,335	0,475	0,352	520,3	247,1	183,1
0,460	0,389	0,459	0,366	522,3	239,7	191,2
0,416	0,416	0,442	0,380	521,6	230,5	198,3
0,370	0,452	0,433	0,385	520,1	225,2	200,2
0,309	0,498	0,414	0,399	517,7	214,3	206,6
0,233	0,556	0,398	0,408	510,0	203,0	208,1
0,150	0,615	0,354	0,438	492,1	174,2	215,5
0,090	0,657	0,293	0,480	464,7	136,2	223,0
0,053	0,684	0,224	0,530	435,1	97,5	230,6
V 0,000	0,854	0,000	0,829	353,4	0,0	293,0
0,814	0,155	0,626	0,309	469,7	594,0	145,1
0,692	0,264	0,532	0,389	499,6	265,6	194,2
0,581	0,357	0,503	0,413	509,0	226,2	210,4
0,505	0,424	0,476	0,439	513,2	244,2	225,2
0,456	0,465	0,460	0,450	513,4	236,3	231,1
0,417	0,498	0,451	0,457	513,1	231,4	234,5
0,350	0,555	0,439	0,465	510,8	224,2	237,5
0,264	0,636	0,401	0,501	503,5	201,9	252,3
0,159	0,723	0,365	0,531	487,0	177,8	258,6
0,095	0,785	0,304	0,590	460,9	140,1	271,9

Таблица 7

Этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — бензол. $t = 50°$

x	Экспериментальные			Вычисленные		
	$p_с$	$p_б + p_д$	P	$p_с$	$p_б + p_д$	P
I. Бензол—дихлорэтан 0,859:0,141						
0,1	104,8	247,2	352,0	105,2	243,8	349,0
0,2	129,0	239,0	368,0	134,0	234,9	368,9
0,3	142,0	232,5	374,5	142,9	230,7	373,6
0,4	150,0	225,7	375,7	150,0	225,9	375,9
0,5	156,5	217,2	373,7	156,0	219,5	375,5
0,6	164,0	204,5	368,5	162,2	206,3	368,5
0,7	173,2	182,0	355,2	170,7	187,0	357,7
0,8	185,0	146,0	331,0	182,0	153,0	335,0
0,9	200,0	90,0	290,0	196,0	96,0	292,0

Таблица 7 (продолжение)

x	Экспериментальные $p_с$	Экспериментальные $p_б + p_д$	Экспериментальные P	Вычисленные $p_с$	Вычисленные $p_б + p_д$	Вычисленные P
	II. Бензол—дихлорэтан 0,698 : 0,302					
0,1	104,8	241,8	346,6	106,0	239,7	345,7
0,2	129,0	232,0	361,0	131,8	229,5	361,3
0,3	142,0	224,7	366,7	142,0	224,7	366,7
0,4	150,0	218,5	368,5	149,6	219,9	369,5
0,5	156,5	210,3	366,8	155,8	212,7	368,5
0,6	164,5	198,0	362,5	162,0	200,5	362,5
0,7	173,0	178,5	351,5	170,7	180,0	350,7
0,8	184,0	146,8	330,8	182,5	148,0	330,5
0,9	199,0	92,0	291,0	196,0	94,5	290,5
	III. Бензол—дихлорэтан 0,500 : 0,500					
0,1	102,0	234,1	336,1	102,7	232,0	334,7
0,2	127,3	225,3	352,6	129,2	222,3	351,5
0,3	139,0	219,7	358,7	140,0	217,6	357,6
0,4	146,7	214,6	361,3	148,0	211,8	359,8
0,5	153,0	205,8	358,8	154,6	204,1	358,7
0,6	159,7	193,6	353,3	161,1	192,4	353,5
0,7	168,2	175,3	343,5	169,7	173,9	343,6
0,8	179,8	143,0	322,8	180,1	141,8	321,9
0,9	197,5	88,3	285,8	194,0	90,0	284,0
	IV. Бензол—дихлорэтан 0,276 : 0,734					
0,1	98,0	227,3	325,3	102,0	224,0	326,0
0,2	126,8	218,0	344,8	128,2	214,0	342,2
0,3	139,3	210,7	350,0	139,8	208,4	348,2
0,4	147,0	203,8	350,7	146,9	202,7	349,6
0,5	154,4	194,3	348,7	154,0	195,3	349,3
0,6	162,7	182,2	344,9	160,5	184,2	344,7
0,7	171,5	164,6	336,1	168,7	165,9	334,6
0,8	182,5	132,3	314,8	179,7	133,7	313,4
0,9	199,0	80,2	279,2	193,6	84,8	278,4
	V. Бензол—дихлорэтан 0,138 : 0,862					
0,1	96,0	222,0	318,0	100,0	217,8	317,8
0,2	123,0	212,2	335,2	126,8	208,0	334,8
0,3	137,3	205,0	342,3	138,3	202,0	340,3
0,4	147,0	198,5	345,5	146,1	196,0	342,1
0,5	154,3	189,7	344,0	153,3	188,7	342,0
0,6	162,0	176,9	338,9	160,2	179,5	339,7
0,7	171,5	158,5	330,0	167,7	160,6	328,3
0,8	183,3	128,8	312,1	178,9	129,8	308,7
0,9	198,0	80,0	278,0	193,3	83,0	276,3

Выводы

1. Измерено давление и состав пара двойных систем этиловый спирт — бензол и этиловый спирт — дихлорэтан при температуре 40, 50 и 60°.

2. Измерено давление и состав пара тройной системы этиловый спирт — бензол — дихлорэтан при 40, 50 и 60.°

3. Установлено в изученной тройной системе спирт — 1,2-дихлорэтан — бензол наличие «хребта» или «жолоба» давления пара от одного бинарного азеотропа до другого.

4. Определены составы азеотропных смесей в изученных двойных системах. Показано, что для предварительного расчета состава азеотропных смесей в двойных системах может быть использована приблизитель-

ная прямолинейная зависимость состава азеотропных смесей от температуры.

5. Отмечено, что метод графической интерполяции коэффициентов активности позволяет с достаточной точностью вычислять равновесие пар — жидкость трехкомпонентных систем.

Среднеазиатский государственный университет
Ташкент

Поступила
24.VI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. F. A. H. Schreinemakers, Zs. phys. Chem., 47, 455, 1904; 48, 257, 1905.
2. G. Scatchard, C. L. Raumond, H. H. Gilmann, Journ. Am. Chem. Soc., 60, 1275, 1938.
3. В. А. Киреев, А. А. Скворцов, Журн. физ. химии, 6, 63, 1936.
4. В. В. Удовенко, Ц. Б. Фрид, Журн. физ. химии, 22, 1263, 1948.
5. И. Н. Бушмакин, Е. Д. Воейкова, Журн. общ. химии, 19, 1615, 1949.
6. М. Х. Карапетьянц, Примеры и задачи по химической термодинамике, Госхимиздат, 1950.
7. В. А. Киреев, Журн. физ. химии, 15, 481, 1941.
8. E. G. Scheibel, D. Friedland, Ind. Eng. Chem., 39, 1379, 1947.

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ПЛЕНОК НА РАЗРЯД ОДНОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА РТУТИ

М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова

Многочисленный опытный материал по изучению влияния добавок на кинетику электродных процессов указывает на различную проницаемость адсорбционных пленок ионами различной природы [1]. Это обстоятельство является основным подтверждением взгляда об активационном механизме проникновения разряжающихся ионов через адсорбционную пленку. Подобная специфичность влияния добавок в большинстве случаев сказывается на различном понижении предельного тока, характере подъема кривой вблизи потенциала десорбции и, как следствие отсюда, на величине возникающей адсорбционной поляризации. В ряде случаев при этом удавалось установить резкое торможение одного электродного процесса при одновременной полной проницаемости той же пленки по отношению к другим разряжающимся ионам. Характерно при этом, что ни в одной из отечественных и зарубежных работ до последнего времени не было указаний на возможность торможения разряда одновалентных ионов Tl^+ и Ag^+. Все известные адсорбционные пленки оказывались полностью проницаемыми для обоих указанных выше ионов. В одной из опубликованных в последнее время работ [2] это обстоятельство нашло свое объяснение в более общей закономерности увеличения проницаемости адсорбционных пленок с возрастанием радиуса и уменьшением заряда ионов, т. е. с повышением поляризуемости их электронных оболочек. Не останавливаясь на более подробном изложении этого взгляда, упомянем лишь, что вопрос о возможности торможения разряда одновалентных ионов в связи с высказанным Гейровским, еще в значительной мере спорным утверждением о природе тормозящего действия адсорбционных пленок [3] приобрел особое значение. Невозможность торможения реакций, сопровождающихся переходом одного электрона, означала бы ошибочность развиваемого в указанных работах взгляда. Для решения этого вопроса нами была исследована возможность торможения реакций перезарядки ионов титана ($Ti^{4+} + e \rightleftarrows Ti^{3+}$) и ванадия ($V^{3+} + e \rightleftarrows V^{2+}$), и установлено, что в обоих случаях при электролизе растворов, насыщенных β-нафтолом, тимолом и дифениламином возникает большая химическая поляризация [2]. Тем не менее прямое решение поставленного выше вопроса позволило бы окончательно подтвердить высказанную в работах этого направления точку зрения.

Исследования были начаты не непосредственно с процессов разряда ионов Tl^+ и Ag^+, а с изучения влияния пленок на разряд ионов Hg^{++}, которые также обладают большим ионным объемом и, следовательно, относительно легко поляризующимися электронными оболочками. Из многочисленных испытанных ранее добавок только введение камфоры приводило к понижению предельного тока, причем эффективность ее действия была невелика. Поскольку, однако, для Tl^+ и Ag^+ не было найдено ни одной добавки, сколько-нибудь заметно влияющей на величину предельных токов, то изыскание более эффективных добавок целесообразно было начать с исследования их влияния на процесс катодного выделения ртути с тем, чтобы, обнаружив последние, испытать их действие уже на реакции $Ag^+ + e \rightarrow Ag$ и $Tl^+ + e \rightarrow Tl$.

В этих целях было испытано тормозящее действие многих фенолов, нафтолов, жирных и ароматических спиртов и кислот, камфанов и аромати-

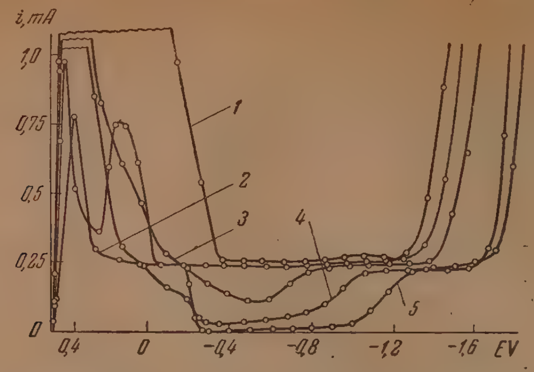


Рис. 1. Влияние добавок на выделение ртути на капающем Hg-электроде. Состав электролита: $HgSO_4$ — 0,05 *N*, H_2SO_4 — 1,0 *N*. *1* — чистый раствор, *2* — с добавкой сапонина, *3* — насыщенный камфорой, *4* — насыщен трибензиламином, *5* — насыщен трибензиламином и камфорой

ческих аминов. Как это следует из рис. 1, процесс выделения ртути удалось затормозить введением камфоры (что было известно раньше) и трибензил-

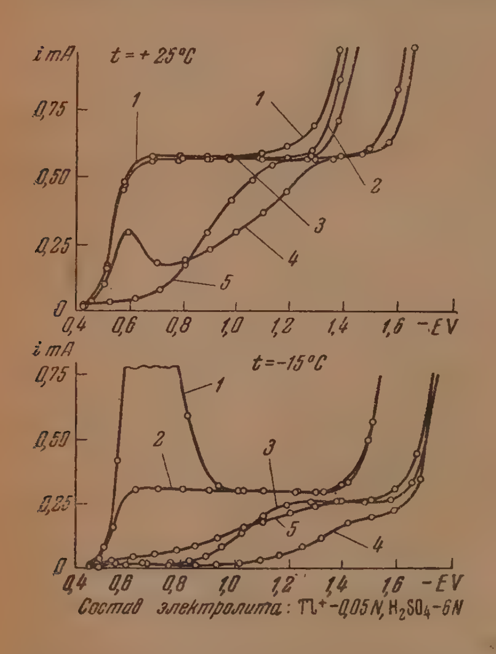


Рис. 2. Влияние добавок на выделение таллия на капающем Hg-электроде. *1* — чистый раствор, *2* — насыщенный карвакролом, *3* — насыщенный камфорой, *4* — 0,005 моль/л сульфата тетрабутиламмония, *5* — 0,005 моль/л трибензиламина. Состав электролита: Tl^+ — 0,05 *N*, H_2SO_4 — 6*N*

амина. Введение последнего приводило к снижению предельного тока в диапазоне от —0,2 до —1,0 V, причем при определенных значениях потенциала величина адсорбционного тока составляла $^1/_7$ от величины предельного тока для чистых растворов.

Таким образом можно было рассчитывать, что введение некоторых из аминов может привести к торможению исследуемых реакций. На рис. 2 (верхний график) даны отдельные результаты этих исследований. Поляро-

графические волны снимались из раствора 0,05 N Tl_2SO_4 + 6 N H_2SO_4 при температуре +25° С.

Кривая i/E для разряда Tl^+ из чистого раствора имеет вид нормальной полярографической волны с резко выраженным горизонтальным участком диффузионного предельного тока. Введение карвакрола, как и ряда других фенолов, совершенно не изменяет хода этой кривой, т. е. адсорбционная пленка карвакрола не представляет собой никакого сопротивления для проникновения ионов Tl^+. Аналогичными свойствами при этой температуре

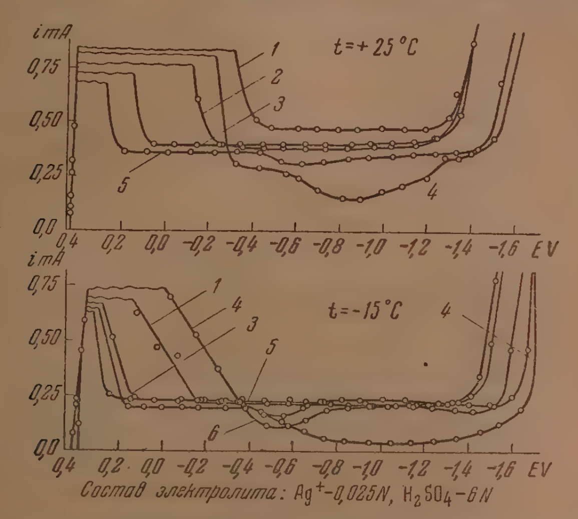


Рис. 3. Влияние добавок на выделение серебра на капающем Hg-электроде. 1 — чистый раствор, 2 — насыщенный камфорой, 3 — насыщенный карвакролом, 4 — 0,005 моль/л сульфата тетрабутиламмония, 5 — 0,005 моль/л трибензиламина, 6 — 0,005 моль/л трибензиламина + камфора — насыщ. Состав электролита: Ag^+ — 0,025 N, H_2SO_4 — 6 N

обладает адсорбционная пленка камфоры. В отличие от последней введение трибензиламина или сульфата тетрабутиламмония приводит к явно выраженному торможению разряда. Характер действия обеих последних добавок различен. В случае трибензиламина имеет место постепенное плавное изменение тока от сравнительно малых значений до $i_{пр}$, которое достигается при E = — 1,1 V. Введение же тетрабутиламмония приводит к значительно меньшему понижению тока, но область его действия распространяется до E = — 1,3 V, т. е. охватывает больший диапазон потенциалов. Таким образом торможение разряда ионов таллия под влиянием адсорбционных пленок было установлено. Однако по сравнению с действием добавок на кинетику других электродных реакций этот эффект был сравнительно невелик. Не вызывало поляризации электрода введение камфоры, добавка которой затормаживала разряд ионов ртути. Поскольку эффект торможения должен возрастать с понижением температуры [4], были проведены опыты с теми же растворами, но при t = —15° С. Данные этих опытов представлены на нижнем графике того же рисунка. В этом случае действие добавок оказалось значительно более резким и распространилось на еще больший диапазон потенциалов. Характерно, что при t = = —15° С весьма эффективной оказалась уже и добавка камфоры.

Влияние адсорбционных пленок на разряд серебра изучалось также при двух температурах: при +25° и —15° С (рис. 3). В первом случае, как и при выделении таллия, совершенно недеятельными оказались до-

бавки карвакрола и камфоры. При более низких температурах введение камфоры приводило лишь к весьма незначительному понижению предельного тока (на графике эти данные не представлены). Только адсорбционные пленки трибензиламина и тетрабутиламмония давали ощутимый тормозящий эффект. Бо́льшим он был при низких температурах. В обоих случаях действие тетрабутиламмония было значительно более резким. Так, при $t = -15°$ C введение 0,005 моль/л тетрабутиламмония приводило к снижению тока в диапазоне от —0,4 до —1,6 V. При $E = -1,0$ V наблюдалось более чем семикратное снижение тока.

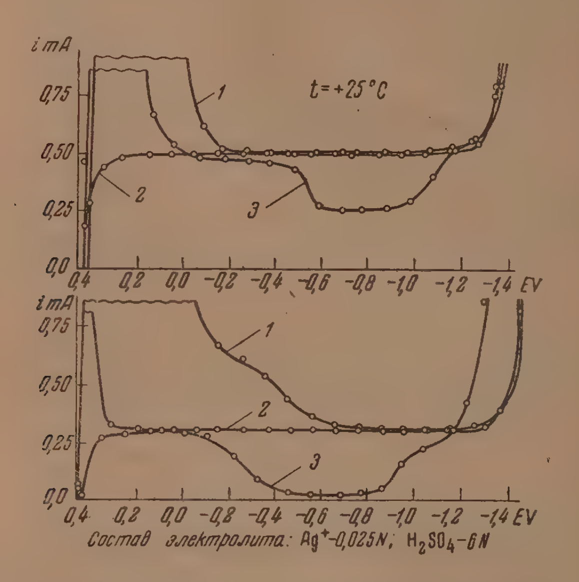


Рис. 4. Влияние анилина на выделеление серебра на капающем Hg-катоде. *1* — чистый раствор, *2* — насыщенный β-нафтолом, *3* — 0,5 моль/л анилина. Состав электролита: Ag^+ — 0,025N, H_2SO_4 — 6N

Заслуживают в этом отношении внимания опыты с добавкой анилина. Введение анилина приводит к значительному понижению предельного тока разряда Ag^+, в особенности при низких температурах, однако лишь при высоком содержании добавки (рис. 4). Действие анилина не может объясняться комплексообразованием по следующим причинам:

а) уменьшение предельного тока при введении анилина наблюдается не с самого начала кривой i/E, что является обязательным для случая комплексообразования, а лишь в определенной области потенциалов, начиная с —0,1 и до —1,2 V для $t = -4°$ C и от —0,4 до —1,1 V для $t = 25°$ C, т.е. там, где имеются наиболее благоприятные условия для адсорбции;

б) в сильно кислых растворах образование комплексов серебра с анилином маловероятно.

Судя по расположению диапазона адсорбции, в особенности при $t = 25°$ C, можно предполагать, что адсорбционный слой является ионным (резкое смещение области адсорбции в сторону отрицательного заряда поверхности ртути). Вполне возможно, что в связи с незначительной поверхностной активностью иона фениламмония для образования достаточно плотной адсорбционной пленки необходима значительная концентрация сульфата анилина в растворе.

Приведенные выше данные показывают, что разряд одновалентных ионов Tl^+ и Ag^+ может быть заторможен адсорбционной пленкой.

Таким образом, утверждение Гейровского о том, что тормозящее действие адсорбционных пленок на электродные процессы ограничивается катодными реакциями второго и более высоких порядков, находится в противоречии с опытным материалом. Напомним, что это ошибочное предположение Гейровского было связано и вытекало из предложенного им механизма разряда многовалентных ионов, согласно которому с электрода на ион происходит передача лишь одного электрона и что окончательная нейтрализация зарядов многовалентных ионов протекает путем передачи заряда от одного иона пониженной валентности к другому с освобождением нейтрального атома (т. е., например, по схеме: $Zn^{++} + e \rightarrow Zn^+$; $Zn^+ + Zn^+ \rightarrow Zn + Zn^{++}$). По Гейровскому, скорость всего электродного процесса определяется последней гипотетической реакцией, которая может тормозиться адсорбированными молекулами, затрудняющими столкновение ионов пониженной валентности, необходимое для образования нейтрального атома. В качестве доказательства предлагаемой схемы Гейровский неоднократно приводит уже упомянутое выше ошибочное предположение о невозможности «заполяризовать процесс катодного выделения Tl». Так, автор пишет: «Характерно, что единственным постоянно обратимым процессом является процесс с переносом одного электрона $Tl^+ + e \rightarrow Tl$». Одно из еще более характерных в этом отношении мест уже цитировалось нами ранее [2]. Приведенные выше факты являются доказательством ошибочности точки зрения Гейровского и его школы и подтверждают правильность разработанной в СССР теории адсорбционной химической поляризации.

В заключение можно здесь остановиться на возможном прикладном значении материала этой статьи. В наших работах было установлено, что резкое торможение электродных процессов может быть осуществлено не только при катодном осаждении металлов на ртути, что имеет значение главным образом для полярографии, но и при их электрокристаллизации. Наиболее обширный в этом отношении материал имеется для процесса электроосаждения олова, затем для выделения свинца и кадмия. В работе М. А. Лошкарева и сотрудников [5] было показано, что введение в оловянные и свинцовые электролиты в небольших количествах многих из поверхностно-активных веществ приводит к повышению поляризации и к резкому улучшению формы катодного осадка, который вместо образования отдельных плохо связанных друг с другом грубокристаллических и рыхлых конгломератов кристаллов превращается в плотные мелкокристаллические и равномерно растущие катодные отложения. Повышение поляризации существенно улучшает также такой важный в гальваностегии фактор, как рассеивающая способность ванн. Характерно, что подавляющее большинство добавок, тормозящих катодное выделение олова на ртути, оказывается эффективным и в упомянутом выше отношении.

В случае электрокристаллизации кадмия и свинца количество эффективных регуляторов роста катодных отложений значительно меньше, но все же некоторые из них (в особенности при совместном введении нескольких добавок и желатины) приводят к весьма положительным результатам [6].

Несмотря на многочисленные попытки до последнего времени не найдено ни одного некомплексного электролита, из которого было бы возможно получить удовлетворительные в техническом отношении осадки серебра. Не случайно поэтому, что при промышленном рафинировании серебра применяются электролизеры, приспособленные к получению дисперсного катодного металла, что увеличивает потери и усложняет технологический процесс. Фундаментальные исследования, проведенные А. Т. Ваграмяном с сотрудниками в области электрокристаллизации серебра, показали, что многочисленные испытанные ими органические добавки не повышают хи-

мической поляризации процесса электрокристаллизации и что незначительное увеличение потенциала катода (монокристалл) является следствием повышения плотности тока вследствие некоторого уменьшения активной поверхности, на которой происходит электрокристаллизация (уменьшение диаметра нити). С этими наблюдениями хорошо согласуется отсутствие влияния подавляющего большинства адсорбционных пленок на Hg на полярографические волны серебра. Однако приведенные выше данные опытов с добавками аминов показывают, что, подобно тому как это было найдено для осаждения олова, свинца и кадмия, возможно отыскание таких добавок, образование адсорбционных слоев которых может привести к улучшению свойств катодных отложений Ag.

Выводы

1. Изучено влияние ряда наиболее эффективных добавок на кинетику разряда Tl^+ и Ag^+ на ртути и установлено, что катодное выделение таллия из кислых растворов затормаживается в присутствии трибензиламина и тетрабутиламмония. Торможение разряда усиливается с понижением температуры.

2. Скорость электродной реакции $Ag^+ + e \rightarrow Ag$ понизить значительно труднее, однако при введении в раствор тетрабутиламмония удалось достичь двойного понижения предельного тока ($E = -0{,}8$ V). При пониженных температурах, как и в случае реакции разряда ионов таллия, торможение резко возрастает. Наконец, сильное торможение разряда ионов серебра наступало при введении в качестве добавки анилина.

3. Приведенные данные показывают, что типичные электродные реакции «первого порядка», т. е. сопровождающиеся переходом одного электрона, могут быть заторможены адсорбционными пленками органических катионов. Этот факт является доказательством ошибочности точки зрения Гейровского и его школы на механизм электродных реакций и подтверждает правильность разработанной в СССР теории адсорбционной химической поляризации.

Химико-технологический институт
Днепропетровск

Поступила
30.VI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, ДАН, **62**, 97, 1948; Журн. физ. химии, **23**, 209, 1457, 1949; ДАН, **72**, 919, 1950.
2. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, **23**, 1457, 1949.
3. J. Heyrovsky, T. Sorm a. J. Forejt, Collection, **12**, 11, 1947; J. Heyrovsky, Farad. Soc., Discussion **1**, 212, 1947.
4. А. А. Крюкова и М. А. Лошкарев, ДАН, **81**, 1097, 1951.
5. М. А. Лошкарев, В. Сотникова и А. Крюкова, Журн. физ. химии **21**, 219, 1947; М. А. Лошкарев и И. Марк, Журн. прикл. химии, **21**, 589, 1948.
6. В. Сотникова и М. Лошкарев, Журн. общ. химии, **20**, 755, 1950.

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА РТУТИ

М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова

Рассмотренный в одной из предыдущих работ [1] материал о влиянии замещенных аммония на поляризацию при выделении металлов на ртути является частью более общего вопроса о тормозящем действии ионных (т. е. и катионных и анионных) адсорбционных слоев. Представляло поэтому интерес изучить аналогичное действие поверхностно-активных анионов. Предварительный просмотр литературного материала, однако, не дал нам в этом отношении определенных указаний. Как правило, исследование характера действия анионов на кинетику катодного выделения металлов ограничивалось фундаментальным изучением влияния аниона выбранной для электролиза соли [2].

Что же касается влияния на электродные процессы небольших добавок к электролиту органических соединений, диссоциирующих в водных растворах с образованием поверхностно-активных анионов, то в литературе мы встречаемся с очень ограниченным числом к тому же противоречивых указаний. Так, например, исследуя действие ингибиторов на процесс катодного растворения железа в HCl, В. А. Кузнецов и З. А. Иофа [3] пишут:... « — сульфокислоты в первоначальных опытах с препаратами, недостаточно очищенными, давали некоторый эффект торможения, однако после двукратной кристаллизации этот эффект практически пропадал. Таким образом ни спирты, ни кислоты алифатического ряда, ни исследованные сульфокислоты ароматического ряда (бензол — и α-нафталинсульфокислота) не могут считаться ингибиторами».

С этими выводами хорошо согласуются наблюдения, сделанные М. А. Лошкаревым и И. Л. Марк в работе по изучению электролитов для рафинирования и гальваностегии свинца [4], установившими, что введение в растворы совершенно чистых сульфокислот не приводит к значительному увеличению поляризации. Аналогичные наблюдения были сделаны и в других работах [5].

В противоположность этим наблюдениям Л. Ванюковой и Б. Н. Кабановым [6] было установлено, что введение этилтолуолсульфокислоты значительно увеличивает перенапряжение водорода. Наконец, в качестве интересного примера, но уже из другой области работ, можно привести обнаруженное А. Н. Терновской и А. П. Белопольским [7] снижение скорости абсорбции сернистого газа при небольших добавках к поглощающим растворам натриевых солей сульфокислот предельных углеводородов, а также изобутил-β-нафталинсульфокислоты.

Вследствие относительно небольшой степени диссоциации чисто карбоновых кислот мы не рассматриваем здесь имеющиеся в литературе данные об их влиянии на перенапряжение при электролизе в кислых и нейтральных растворах, потому что в последних преобладающей формой, как правило, является молекулярная. Нашими исследованиями по тем же причинам были охвачены только сульфокислоты, как сильные электролиты, практически нацело диссоциирующие даже при высоких концентрациях водородных ионов. Большинство таких исследований давали либо отрицательный результат, либо указывали на сравнительно небольшое увеличение перенапряжения. Однако в одном случае, на котором мы остановимся более подробно, удалось обнаружить многократное понижение предельного тока, характерное для образования плотных, малопроницаемых адсорбционных слоев. Такой добавкой была сульфосалициловая кислота, точнее ее натриевая соль, вводимая нами в кислые испытуемые растворы.

Данные по влиянию последней добавки на форму полярографических волн разряда ионов Ag^{+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+} и восстановления $S_2O_8^{--}$ приведены на рис. 1. Рассмотрение последнего начнем с полярограммы вы-

деления серебра, имеющей необычный вид. При разряде Ag^+ из чистых растворов полярографическая волна серебра имеет большой и широкий максимум, начинающийся с начала волны и охватывающий диапазон потенциалов от +0,4 до —0,7 V, после которого располагается относительно горизонтальный участок диффузионного предельного тока, продолжающийся до начала выделения водорода. В описываемом же здесь случае максимум оказывается разрезанным на две части, между которыми лежит область неискаженного предельного тока (от + 0,2 до —0,2 V). Объяснение подобному впервые обнаруженному явлению может быть сделано только на основании допущения о том, что в этом ограниченном диапазоне потенциалов возникает устойчивая адсорбционная пленка, полностью гасящая поверхностные движения ртутной капли. При допущении такого единственно возможного в данном случае предположения сразу обращает на себя внимание то обстоятельство, что диапазон потенциалов, соответствующий уже отмеченному гашению поверхностных движений, лежит в области положительного заряда ртутной поверхности, что возможно лишь для анионных адсорбционных слоев. В описанном случае, однако, еще нет понижения диффузионного предельного тока. Уменьшение его можно заметить для разряда ионов двухвалентной ртути и, наконец, резкое понижение предельного тока наблюдается для восстановления персульфата и выделения меди и висмута. В случае разряда $S_2O_8^{--}$ мы имеем картину, схожую с влиянием этой же адсорбционной пленки на выделение серебра с той только разницей, что левый пик тока является очень небольшим, а значения токов в области потенциалов от +0,3 до —0,2 V становится во много раз меньше предльного диффузионного тока. Особенностью влияния сульфосалициловой кислоты на полярограммы выделения меди и висмута является незначительность смещения волн в отрицательную сторону (малые значения η), что уже объяснялось предположением о соответствующем расположении границы области адсорбции.

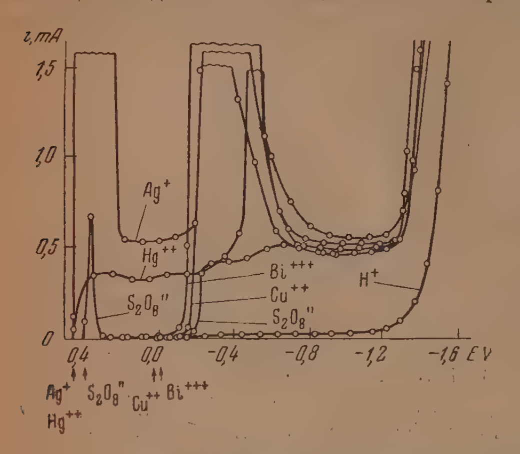


Рис. 1. Влияние сульфосалицилового натрия на полярографические волны различных металлов Состав электролита: Me^{+n}— 0,05N; H_2SO_4 — 1,0N; $NaSO_3 \cdot C_6H_3(OH)COOH$ — 0,1N. t = 25° C

Сульфосалициловая кислота [$SO_3HC_6H_3(OH)COOH$], по легкости отщепления связанного с сульфогруппой протона, принадлежит к группе сильных кислот, практически полностью диссоциирующих даже при весьма высоких содержаниях водородных ионов в растворе. Аналогичные свойства характерны для многих сульфоароматических кислот, например для бензолсульфоновой, фенолсульфоновой и т. д. Что же касается второй ступени отщепления, то последняя характеризуется малой величиной константы диссоциации (K_2). Численное значение последней в литературе нам найти не удалось, однако величина ее должна быть не больше значения K_1 салициловой кислоты ($3{,}9 \cdot 10^{-3}$). Измеренное по величинам pH раствора однозамещенного сульфосалицилового натрия значение K_2 составило $3{,}67 \cdot 10^{-4}$, т. е. было почти в 10 раз меньше константы диссоциации $SO_3HC_6H_3(OH)COOH$. Таким образом, в 1,0 N и более концентрированных растворах H_2SO_4 сульфосалициловая кислота должна диссоциировать только с образованием одновалентного аниона $[SO_3C_6H_3(OH)COOH]^-$.

В щелочных же растворах диссоциация сульфосалицилового натрия должна сопровождаться образованием только двухвалентного аниона $[SO_3C_6H_3(OH)COO]^{--}$. Наконец, в нейтральных и слабокислых растворах могут содержаться в сравнимых количествах оба типа анионов, соотношение между концентрациями которых определяется величиной pH выбранного раствора.

На рис. 2 приведены результаты измерения поверхностного натяжения ртути в чистом 1 N Na_2SO_4 и в растворах сернокислого натрия с добавкой

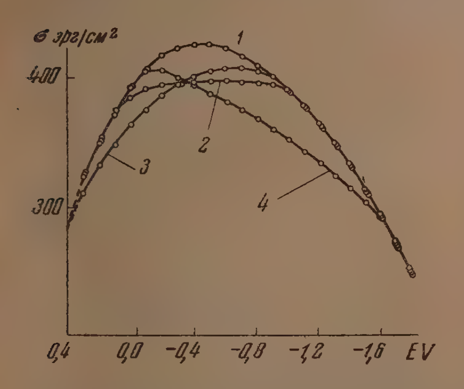


Рис. 2. Влияние различного типа добавок на поверхностное натяжение ртути в растворе 1N Na_2SO_4. *1* — чистый раствор; *2* — насыщенный тимолом, *3* — 0,1 моль/л сульфосалицилового натрия; *4* — 0,005 моль/л сульфата тетрабутиламмония

Рис. 3. Влияние сульфосалицилового натрия на поверхностное натяжение ртути в кислом, нейтральном и щелочном растворах. *1* — 1N H_2SO_4; *2* — 1N Na_2SO_4; *3* — 1N KOH; светлые кружки — чистые растворы; черные кружки — с добавкой 0,1 моль/л сульфосалицилового натрия

соответственно тимола (насыщенного) тетрабутиламмония (0,005 моль/л) и сульфосалицилового натрия (0,1 N). Введение тимола, который находится в кислом растворе в молекулярной форме, приводит к почти симметрично расположенному по отношению к максимуму электрокапиллярной кривой ее срезу, что объясняется соответствующим расположением области потенциалов адсорбции молекулярных добавок. В случае же образования ионных адсорбционных слоев эта относительная симметрия, как известно, резко нарушается за счет смещения диапазонов адсорбции в области отрицательного заряда поверхности для катионов и положительного — для анионов. Обе последние кривые и отражают эту закономерность. Одна из них, как уже отмечалось нами и еще ранее З. А. Иофа, Б. Н. Кабановым и др. [8], указывает на появление адсорбционной пленки катионов $[(C_4H_9)_4NH]^+$. Что же касается второй кривой, то только образование адсорбционного слоя анионов может объяснить ее форму, которая говорит о резком смещении области адсорбции в сторону положительного заряда поверхности Hg.

На рис. 3 изображена зависимость расположения электрокапиллярных кривых для растворов с сульфосалициловым натрием от значения pH раствора. Электрокапиллярные кривые для растворов H_2SO_4 и Na_2SO_4 с добавкой сульфосалицилового натрия полностью совпадают друг с другом, что говорит о том, что при переходе от одного раствора к другому соотношение между двумя возможными ионными формами существенно не меняется. Что же касается действия сульфосалицилового натрия в щелочных растворах, то здесь наблюдается существенно отличная картина. Прежде всего обращает на себя внимание смещение потенциала десорбции с $E = -0,9$ V до значения $E = -0,6$ V, т. е. почти к точке нулевого заряда поверхности ртути (—0,5 V). Во-вторых, поверхностная актив-

ность падает, что видно из меньшего понижения поверхностного натяжения в щелочных растворах. Оба эти факта хорошо согласуются с предположением об образовании в щелочных растворах двухвалентных анионов $[SO_3C_6H_3(OH)COO]^{--}$.

Тормозящее действие сульфосалицилового натрия на разряд Cu^{2+}, Bi^{3+} и других ионов совершенно отсутствует в щелочных растворах, сравнительно невелико в нейтральных и повышается до определенного предела с увеличением кислотности. Повидимому, только адсорбционная пленка одновалентных ионов обладает достаточной непроницаемостью для раз-

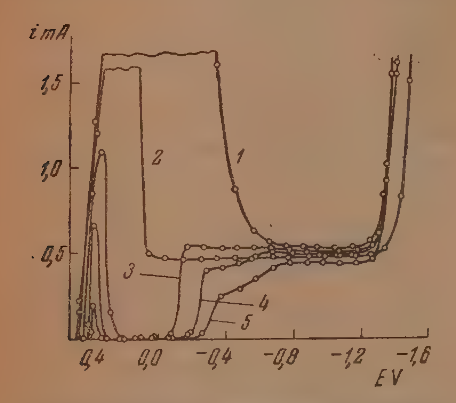


Рис. 4. Влияние концентрации сульфосалицилового натрия на восстановление S_2O_8 на капающем ртутном электроде. Состав электролита: $(NH_4)_2S_2O_8$—0,05*N*; H_2SO_4 — 1,0*N*; сульфосалициловый натрий: *1* — чистый раствор, *2* — 0,02% желатины, *3* — 0,05 моль/л; *4* — 0,1 моль/л; *5* — 0,5 моль/л, $t = 25°$ C

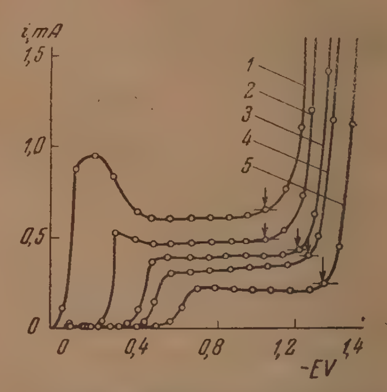


Рис. 5. Влияние температуры на полярограммы меди из растворов с добавкой сульфосалицилового натрия. Электролит: Cu^{2+} — 0,05 *N*; H_2SO_4 — 6*N*; сульфосалициловый натрий — 0,1 моль/л. *1* — 75° С; *2* — 50° С, *3* — 25° С; *4* — 5° С, *5* — 20° С

ряжающихся ионов; наоборот, полная или частичная замена одновалентных ионов двухвалентными приводит к резкому уменьшению потенциального барьера.

Из рис. 4 видно, что область потенциалов, внутри которой наблюдается торможение электродных реакций, расширяется с увеличением концентрации $SO_3NaC_6H_3(OH)COOH$.

Наконец, на рис. 5 и 6 даны полярограммы Cu и восстановления $S_2O_8^{--}$ из растворов с добавкой сульфосалицилового натрия, снятые при различных температурах. Как и в рассмотренных в предшествующих работах случаях [1], понижение температуры увеличивает необратимость процесса. Величина предельного тока при этом уменьшается, а область потенциалов, соответствующая торможению электродных реакций, возрастает. Сопоставление рис. 3 и 1, 4, 6 и 5 показывает, что область потенциалов, в которой наблюдается торможение электродных процессов под влиянием адсорбционной пленки анионов сульфосалициловой кислоты, значительно у́же области адсорбции этой добавки. В отдельных случаях эту особенность можно наблюдать и для действия других добавок на некоторые электродные процессы, обычно на те, которые вообще трудно поддаются торможению (выделение Hg, Tl, Ag, Sn, Pb и восстановление персульфата). Наиболее вероятным объяснением этого явления является предположение об изменении структуры адсорбционных пленок с потенциалом не только вблизи *E* десорбции, где оно выражено очень резко, но и внутри основного диапазона потенциалов адсорбции. Повидимому, относительно небольшие изменения поверхностной плотности адсорби-

рованных частиц могут приводить к резкому изменению проницаемости пленки, в особенности в тех случаях, когда ее тормозящее действие невелико.

Подобная резкая зависимость тормозящего действия адсорбционных пленок от поверхностной концентрации адсорбированных частиц может объяснить на первый взгляд противоречивые результаты, полученные различными авторами при исследовании влияния органических добавок к электролитам на величину химической поляризации процесса. При относительно невысокой поверхностной плотности адсорбированных частиц наблюдаемое небольшое изменение потенциала катода должно объясняться главным образом уменьшением свободной (активной) поверхности, на которой происходит выделение металла [9]. Повышение же поверхностной плотности должно приводить к постепенному росту локализованного у поверхности раздела фаз сплошного потенциального барьера. Поляризация в этом случае должна значительно возрастать.

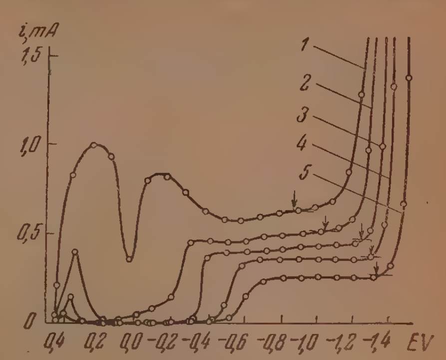


Рис. 6. Влияние температуры на полярограммы персульфата аммония из растворов с добавкой сульфосалицилового натрия. Электролит: $(NH_4)_2S_2O_8$— 0,05 *N*; H_2SO_4— 6*N*; сульфосалициловый натрий — 0,1 моль/л. *1* — 75° С; *2* — 50° С; *3* — 25° С; *4* — 5° С; *5* — 20° С

Наконец, при еще более плотной укладке, проницаемость адсорбционной пленки уже настолько падает, что значительное увеличение тока становится возможным лишь при достижении потенциала десорбции.

Выводы

1. Изучено влияние на скорость катодных процессов анионных адсорбционных слоев. Из большого числа исследованных ароматических сульфокислот, представляющих собой сильные электролиты, полностью диссоциирующие на ионы даже при высоких кислотностях растворов, значительное тормозящее действие на разряд ионов меди, висмута и восстановление персульфата оказала сульфосалициловая кислота, вводимая в кислые растворы в виде ее натриевой соли.

2. На основании изучения зависимости тормозящего действия, поверхностной активности и диссоциации сульфосалициловой кислоты в зависимости от pH установлено, что тормозящим действием обладают адсорбционные слои аниона $[SO_3C_6H_3(OH)COOH]^-$.

3. Область потенциалов, в которой наблюдается торможение электродных процессов под влиянием адсорбционной пленки анионов сульфосалициловой кислоты, значительно уже области адсорбции этой добавки. Наиболее вероятным объяснением этого является предположение об изменении структуры адсорбционных пленок с потенциалом не только вблизи потенциала десорбции, где оно выражено очень резко, но и внутри всего основного диапазона потенциалов адсорбции.

Химико-технологический институт
Днепропетровск

Поступила
30.VI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Крюкова и М. А. Лошкарев, ДАН, 81, 1097, 1951.
2. Н. А. Изгарышев и Е. Я. Майорова, Журн. общ. химии, 6, 1208, 1936.

3. В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 20, 201, 1947.
4. М. А. Лошкарев и И. Марк, Журн. прикл. химии, 21, 589, 1948.
5. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 22. 805, 1948.
6. Л. Ванюкова и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 14, 1620, 1940.
7. А. Н. Терновская и А. П. Белопольский, Журн. физ. химии, 24, 43, 1950.
8. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, 13, 1105, 1939.
9. А. Т. Ваграмян, Труды Второй конференции по коррозии металлов АН СССР, 1, 149, 1940; ДАН, 27, 805, 1940; Журн. физ. химии, 19, 305, 1945; Н. Т. Ваграмян и А. Т. Ваграмян, Журн. физ. химии, 23, 78, 1949.

СТРУКТУРА α-МОДИФИКАЦИИ ДВУОКИСИ СВИНЦА

А. И. Заславский и С. С. Толкачев

Ранее сообщалось об условиях образования новой модификации α-PbO_2 и текстуры анодных осадков при электролизе водных растворов соединений двувалентного свинца [1]. Там же были приведены основные результаты исследования структуры α-PbO_2.

Данная статья посвящена полному анализу структуры α-PbO_2 и некоторым дополнительным исследованиям. Для этого использовались электролитические осадки, получавшиеся на плоских и цилиндрических анодах (диаметр 0,5 мм) из платины, никеля и железа. Состав этих осадков лежал в пределах $PbO_{1,94}$ — $PbO_{2,02}$. Цилиндрические аноды с осадком непосредственно помещались в порошковые камеры (57,3 мм) и в камеры для исследования монокристаллов. При определении текстуры от плоских анодов откалывались пленки и снимались в камерах для монокристаллов. Измельченные (растертые) осадки снимались обычным методом в камере высокой разрешающей способности с диаметром 143,3 мм (ВРС-3-ЛГУ). Съемка производилась на медном излучении с применением никелевого фильтра.

Определение элементарной ячейки α-PbO_2

При съемке (в стандартных камерах — 57,3 мм) осадков на цилиндрическом аноде было замечено непостоянство относительных интенсивностей и исчезновение ряда линий. Удалось установить, что это явление вызвано ориентацией кристаллов в анодном осадке. В зависимости от характера или совершенства текстуры сгущения линий занимают различные участки дифракционных колец. Когда это сгущение не лежит в экваториальной плоскости снимка, то линия «исчезает» на стандартной порошкограмме. Линии средней интенсивности могут получиться весьма яркими при их сгущении в экваториальной плоскости. Даже весьма слабые линии, не могущие быть обнаруженными при съемке измельченного продукта, были ясно замечены при сгущении их в экваториальной плоскости снимка (рис. 1, *а*).

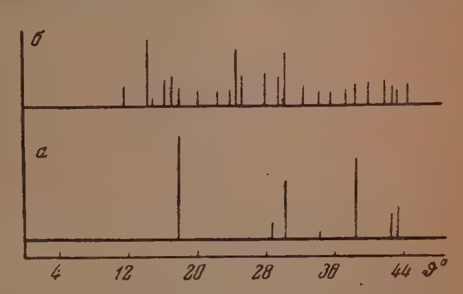


Рис. 1. Порошкограмма α-PbO_2, *а* — ориентированный осадок, *б* — измельченный осадок

Правильное суждение о характере порошкограммы было получено при съемке измельченных осадков. Все продукты, дававшие рентгенограммы с различным числом линий переменной интенсивности, после измельчения дали строго идентичные порошкограммы α-PbO_2 (рис. 1, *б*). Соответствующие межплоскостные расстояния приведены в табл. 1; там же приведены линии порошкограммы, получающиеся при съемке текстурованного осадка, когда ось цилиндрического анода коаксиальна с пленкой.

Индицирование рентгенограммы измельченного вещества исключает принадлежность α-PbO_2 к кубической, тетрагональной, гексагональной и ромбоэдрической системам. Решение этой задачи оказалось возможным лишь благодаря наличию текстуры.

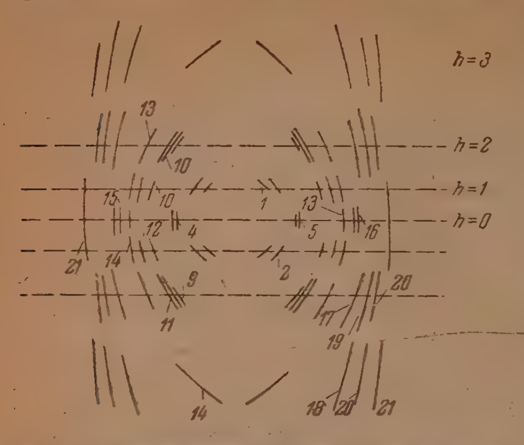


Рис. 2. Расположение рефлексов текстуррентгенограммы от пленки осадка α-PbO_2

На рентгенограммах проволочки с электролитическим осадком или пленки, отделенной от плоского анода, снятых в камере для монокристаллов, отчетливо видны три слоевые линии (рис. 2).

Ось проволочки помещалась перпендикулярно пучку и перпендикулярно оси цилиндрической кассеты; плоские пленки осадков устанавливались перпендикулярно оси цилиндрической кассеты. Естественно предположить, что осью текстуры должно

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и индексы рефлексов α-PbO_2

№ линии	Измельч. образ. $d_{опытн.}$	Текстуров. образ. $d_{опытн.}$	$d_{рассчит.}$	hkl
1	3,830	—	3,827	110
2	3,121	—	3,124	111
3	2,969	—	2,970	020
4	2,737	—	2,743	002
5	2,605	—	2,594	021
6	2,467	2,467	2,468	200
7	2,212	—	2,223	112
8	2,010		2,015	022
9	1,895	—	1,898	220
10	1,834	—	{1,837 1,835	130 202
11	1,793	—	1,794	221
12	1,638		1,647	113
		1,587	1,586	310
13	1,559		{1,562 1,557	222 023
14	1,523	1,522	{1,526 1,523	132 311
15	1,431		1,433	041
16	1,365	1,363	{1,373 1,353	312 004
17	1,314	—	1,317	223
18	1,262	1,262	1,265	330
19	1,237	—	{1,239 1,234 1,233	241 400 331
20	1,195		{1,199 1,198	204 313
			1,154	242
21	1,150	—	{1,153 1,149	043 332
22	1,124	1,126	1,125	402

быть какое-то кристаллографически важное направление, но не обязательно совпадающее с осями ячейки.

Из приведенной текстуррентгенограммы, по двум четким слоевым линиям, определяется период индентичности вдоль оси текстуры, приблизительно равный 4,9 kX.

В качестве исходного предположения этот период был принят за ось a *.

Сопоставлением с порошкограммой у всех рефлексов текстуррентгенограммы были определены: межплоскостные расстояния и индекс h, отвечающий номеру слоевой линии (табл. 2).

Если предположить наличие ромбической ячейки, то в квадратичной форме

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

для каждого рефлекса будут известны два члена: $\frac{1}{d_{hkl}^2}$ и $\frac{h^2}{a^2}$.

Разность этих величин может быть представлена как «условное» межплоскостное расстояние

$$\frac{1}{d_{0kl}^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} - \frac{h^2}{a^2} = \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

Эти значения приведены в столбце 4 табл. 2 и являются набором межплоскостных расстояний в плоской двумерной решетке. Таким образом, задача сводится к индицированию набора рефлексов $0kl$ в тетрагональной системе и может быть выполнена при помощи графиков Хелла или Бьерстрема [2].

Таблица 2

Индицирование рефлексов α-PbO_2 по текстуррентгенограмме

№ линии	d_{hkl} опытн.	h	d_{0kl} условн.	kl
6/№	1,587	3	5,940	10
1	3,830	1	5,921	
2	3,121	1	4,046	11
14	1,523	3	4,014	
10	1,834	2	2,961	02
9	1,895	2	2,741	20
11	1,793	2	2,608	21
5	2,605	0	2,605	
13	1,559	2	2,008	22
10	1,834	1	1,975	30
18	1,262	3	1,968	
20	1,195	3	1,736	13
12	1,638	1	1,735	
21	1,150	3	1,608	32
14	1,523	1	1,602	
13	1,559	0	1,559	23
17	1,314	2	1,558	
15	1,431	0	1,431	41
19	1,237	2	1,429	
16	1,365	0	1,365	04
20	1,195	2	1,365	
21	1,150	0	1,150	43

* Это обозначение согласовано с пространственной группой.

Используя кривые Бьерстрема (построенные в большом масштабе), мы получили точное индицирование всех рефлексов, при соотношении осей $\frac{c}{b} = 0{,}923 \left(\text{или } \frac{b}{c} = 1{,}082\right)$, что дало примитивную ромбическую ячейку с осями

$$a = 4{,}937\,\text{kX},\ b = 5{,}939\,\text{kX},\ c = 5{,}486\,\text{kX}.$$

Выполненное нами прецизионное определение размеров ячейки β-PbO_2* дало: $a = 4{,}945\,\text{kX}$ и $c = 3{,}378\,\text{kX}$. Это дает объем, приходящийся на 1 молекулу:

$$V_{\beta\text{-}PbO_2} = 41{,}7\,\frac{\text{kX}^3}{\text{мол.}};$$

для α-PbO_2

$$V_{\alpha\text{-}PbO_2} = 40{,}3\,\frac{\text{kX}^3}{\text{мол.}}.$$

Таким образом упаковка в α-PbO_2 несколько более плотная, что должно найти отражение при установлении пространственной группы.

Экспериментально установленные и вычисленные межплоскостные расстояния показывают хорошее согласование. Правильность индицирования подтверждается и тем, что рефлексы, индицируемые двумя комбинациями индексов (№ 10, 13, 14 и др.), действительно получаются на двух слоевых линиях в соответствии с различными значениями h.

Определение числа молекул произведено по экспериментальному значению удельного веса, полученному пикнометрически в толуоле и равному 9,53 г/см³. Число молекул в элементарной ячейке почти точно равно четырем.

Определение пространственной группы

Геометрические представления о плотных шаровых упаковках, сводящихся к выполнению кристаллического пространства полиэдрами, получили особенное развитие в работах Н. В. Белова [3], и использование их существенно помогло установлению пространственной группы.

Близость объема, приходящегося на одну молекулу в α- и β-модификациях, указывает и на близость размеров октаэдров для α- и β-структуры. Поэтому можно грубо определить число октаэдров, укладывающихся вдоль ребер ячейки α-PbO_2, если исходить из размеров «β-октаэдров» (рис. 3).

При осуществлении плотной гексагональной упаковки из «β-октаэдров» оказывается возможным выделить ячейку с тремя осями, близкими по размеру ячейке α-PbO_2. При этом вдоль каждого из ребер ячейки укладываются два октаэдра, и, таким образом, должна иметь место двуслойная гексагональная упаковка с вероятным отсутствием «квадратизации» мотива.

Заселение четырех из восьми октаэдров можно произвести ограниченным числом способов.

а) Заселение всех октаэдров одного из гексагональных слоев с образованием слоистой решетки. При этом на рентгенограмме обязательно должно быть хотя бы одно из отражений первого порядка: 100, 010, 001, что не наблюдается.

б) Чередование прямых цепочек заселенных и пустых октаэдров в

* β-PbO_2 мы обозначаем двуокись свинца типа рутила.

одном слое. Оно приводит к мотиву β-PbO_2, с удвоением одной из осей (c) и нарушением квадратизации (тип маркасита с удвоенной осью).

Такая структура отвечает пространственной группе $D_{2h}^{12} - Pnnm$. Однако двукратные (частные) и четырехкратные (с одной степенью свободы) позиции Pb^{4+} исключаются, так как должны вызывать специальное погасание рефлекса 111, обладающего на рентгенограмме максимальной интенсивностью. Остающиеся* четырехкратные позиции (с двумя степенями свободы) также исключаются, так как требуют однослойной упаковки вдоль одной из осей.

в) Естественно предположить, что для модификаций PbO_2 могут иметь место такие же особенности в мотиве упаковки, какие наблюдаются в ряду рутила—анатаза—брукита. Прямые цепочки октаэдров рутила заменяются зигзагообразными для брукита и анатаза, имеющих соответственно четырехслойную топазовую и трехслойную кубическую упаковки.

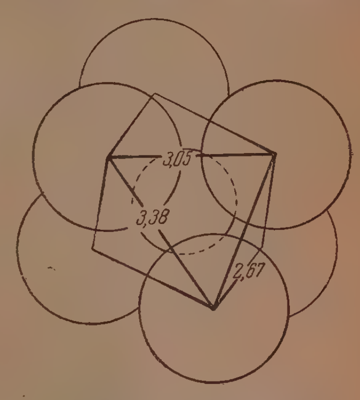


Рис. 3. Кислородный октаэдр β-PbO_2.

Поскольку для α-PbO_2 уже установлена двуслойная упаковка, идентичность ее с брукитом или анатазом исключается, но возможность осуществления двуслойной гексагональной упаковки за счет зигзагообразных цепочек сохраняется. Аналогом подобной двуслойной упаковки является ромбическая модификация колумбита $FeNb_2O_6$** с чередованием в одном слое заселенных и пустых зигзагообразных цепочек октаэдров, с длиной звена в два октаэдра. Утроение периода у колумбита вдоль псевдотригональной оси происходит лишь из-за разного сорта катионов Fe и Nb [3]. Напрашивающаяся аналогия для α-PbO_2 очевидна. Октаэдры, заселенные таким образом, дают при гексагональной упаковке ячейку с четырьмя молекулами с пространственной группой $D_{2h}^{14} - Pbcn$. Действительно, требуемые этой пространственной группой и однозначно ее определяющие [4] погасания рефлексов:

$$hk0 \text{ при } h + k = 2n + 1,$$

$$h0l \text{ при } l = 2n + 1,$$

$$0kl \text{ при } k = 2n + 1,$$

находятся в соответствии с наблюдаемыми, при соответствующей установке осей:

$$a = 4{,}937 \text{ kX}; \ b = 5{,}939 \text{ kX}; \ c = 5{,}486 \text{ kX}.$$

Имеющиеся в пространственной группе две двукратные позиции для Pb^{4+} исключаются, так как требуют дополнительных погасаний. Таким образом, для свинца устанавливаются четырехкратные позиции с одним параметром $0, Y\frac{1}{4}$. Для ионов кислорода наиболее вероятна восьмикратная позиция с тремя степенями свободы (xyz).

---

* Рассеивание кислородом мало по сравнению с рассеиванием Pb.

** Важно отметить, что для него известна и тетрагональная модификация типа рутила.

Определение координат ионов

При определении координат Pb^{4+} и O^{2-} нужно учитывать, что интенсивности линий в основном определяются положением сильно рассеивающих ионов свинца и весьма мало зависят от положения ионов кислорода.

Измерение интегральных интенсивностей производилось по порошкограмме тщательно измельченного осадка α-PbO_2. Съемка велась в камере ВРС (диаметр 143 мм) с нанесением марок почернений [5]. Марки стандартных почернений для Cu $K_{\alpha_1\alpha_2}$ наносились при помощи монохроматора с кристаллом NaCl. Порошкограммы и марки фотометрировались на регистрирующем микрофотометре. Полученная кривая отклонений электрометра перестраивалась в масштабе интенсивностей, отвечающих маркам почернения. Площади пиков на кривой интенсивностей определялись взвешиванием. Полученные интегральные интенсивности приведены в столбце 3 табл. 3. Интенсивность рефлекса 111 принята за 100.

Ионы свинца и кислорода занимают следующие позиции:

$$Pb^{4+}: 0\,Y, \frac{1}{4};\ 0, \bar{Y}, \frac{3}{4};\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+Y, \frac{1}{4};\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-Y, \frac{3}{4}.$$

$$O^{2-}: x, y, z;\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z;\ \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z};\ \bar{x}, y, \frac{1}{2}-z;$$

$$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z;\ x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z.$$

Определение координаты Y может быть сделано по интенсивностям рефлексов типа $0k0$. Действительно, если упаковка осуществляется неискаженными октаэдрами (рис. 4), все ионы свинца и кислорода располагаются в плоскостях, отстоящих на расстоянии $b/4$ друг от друга, (координата $Y = {}^1/_8$, координата $y = {}^3/_8$). Поэтому отражение 040 должно обладать максимальной интенсивностью, в то время как на рентгенограмме оно отсутствует.

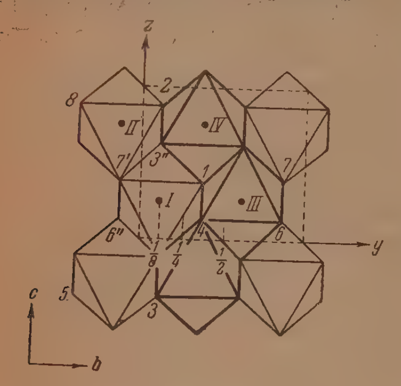


Рис. 4. Мотив упаковки α-PbO_2. Номера ионов кислорода — арабские цифры, свинца—римские

Кривая единичной структурной амплитуды $\hat{F}_{040}$ как функции параметра Y дает значение $\hat{F}_{040} = 0$ для $Y = {}^1/_{16}$ и $Y = {}^3/_{16}$.

Учитывая обязательность сокращения общих ребер $0''_3 - 0'_7$ и $0'_2 - 0''_6$ в цепочке октаэдров (рис. 4), следует предположить, что это обстоятельство вызовет перемещение свинца к $Y = {}^3/_{16}$.

Ориентировочный подсчет интенсивностей с $Y={}^3/_{16}=0{,}1875$ (без учета кислорода) уже показывает близость расчетных и опытных значений интенсивностей.

Методом проб и ошибок было получено весьма удовлетворительное совпадение вычисленных и измеренных интенсивностей при следующих координатах ионов:

$$Pb^{4+}: Y = 0{,}178:\ O^{2-};\ x = 0{,}26;\ y = 0{,}43;\ z = 0{,}44.$$

Координата Y может быть непосредственно вычислена из опытных данных методом сечений трехмерных рядов $F^2(hkl)$ [6—8].

Для вычисления использовалась плоскость скольжения c, перпендикулярная b. Исследовались максимумы функции межатомных векторов вдоль направления $\left[0\,y\,\frac{1}{2}\right]$

Таблица 3

Сопоставление опытных и рассчитанных интенсивностей α-PbO_2

hkl *	$I_{расч}$	$I_{оп}^{**}$	hkl	$I_{расч}$	$I_{оп}$	hkl	$I_{расч}$	$I_{оп}$
110	20	25	222	20	42	322	0	0
111	107	100	023	22		240	1	
020	10	8	231	0	0	330	19	23
002	24	38	132	52	80	142	0	0
021	26	45	311	46		024	8	0
200	17	27	123	0	0	241	34	33
102	1	0	040	1	0	400	12	
121	1	0	213	0	0	331	1	
112	16	24	041	24	28	124	0	0
211	0	0	302	0	0	233	0	0
022	15	24	321	0		204	21	33
220	15	26	232	0	0	313	30	
122	0	0	141	0		411	0	0
130	33	84	312	9	19	214	0	
202	40		004	11		242	3	34
221	43	45	104	0	0	043	14	
212	0	0	223	21	19	332	36	
131	3	0	042	1	0	420	6	0
113	44	47	133	2	0	323	0	0
310	4	0	114	8	0			

* В таблице приведены рефлексы, разрешенные по пространственной группе.
** Значение $I_{оп}$ линии 020 оценено визуально.

Этот ряд имеет вид:

$$\rho\left(0\,y\,\frac{1}{2}\right) = \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi\left(ky + \frac{l}{2}\right) = \sum_k C_k \cos 2\pi ky,$$

$$C_k = \sum_h \sum_l (-1)^l F_{hkl}^2.$$

Подсчет производился методом трафаретов [9, 10].

Полученная из ряда координата максимума $Y = 0{,}178$ точно совпала с координатой, полученной по методу проб и ошибок.

Координаты кислорода не могут быть достаточно точно установлены в присутствии столь тяжелого атома, как Pb, ни одним из методов, опирающихся на сопоставление интенсивностей линий порошкограммы. Однако, применяя кристаллохимические и геометрические соображения, их можно уточнить, исходя из равенства расстояний катион — анион в октаэдре.

В каждом октаэдре α-PbO_2 ион свинца окружен шестью ионами кислорода, находящимися на расстоянии:

$$R_{Pb} + R_O = 2{,}16\,\text{kX}, \text{ при } R_{Pb} = 0{,}84\,\text{kX} \text{ и } R_O = 1{,}32\,\text{kX}$$

В свою очередь, любой ион кислорода, являясь общим для трех октаэдров, например O_1, находится на расстоянии 2,16 kX от ионов Pb_I, Pb_{III} и Pb_{IV} (рис. 4), имеющих абсолютные координаты:

Pb_I: 0; 1,057; 1,372 kX.
Pb_{III}: 2,468; 4,026; 1,372 kX.
Pb_{IV}: 2,468; 1,912; 4,114 kX.

Решая совместно системы из трех квадратных уравнений, которые определяют две точки пересечения трех сфер (с $R = 2{,}16$ kX), описанных из трех точек, отвечающих положениям Pb_I, Pb_{III}, Pb_{IV}, находим абсолютные координаты x_1, y_1, z_1, из которых определяются искомые величины:

$$x = 0{,}276; \quad y = 0{,}410; \quad z = 0{,}425.$$

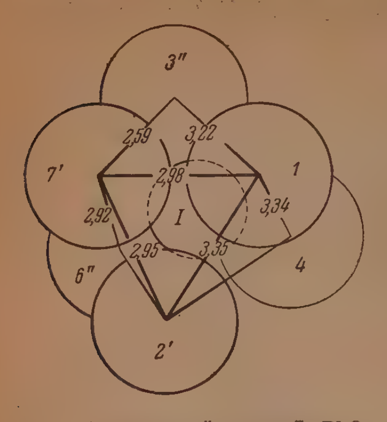


Рис. 5. Кислородный октаэдр α-PbO_2; $R_{Pb^{4+}} = 0{,}84$ kX, $R_{O^{2-}} = 1{,}32$ kX

Эти значения близки к вышеприведенным (из метода проб и ошибок), но дают строгое равенство всех расстояний Pb — O в октаэдре (2,16 kX) вместо колеблющихся от 2,16 до 2,22 kX для метода проб и ошибок.

Приведенные координаты позволяют вычислить все расстояния в октаэдре α-PbO_2 и длину общего ребра октаэдра ($O_7' - O_3''$ или $O_6'' - O_2'$), равную 2,59 kX (рис. 5). Вычисление интенсивностей производилось с учетом всех поправок (кроме температурной). Абсорбционный множитель вычислялся по удельному весу α-PbO_2 с учетом плотности наполнения капилляра.

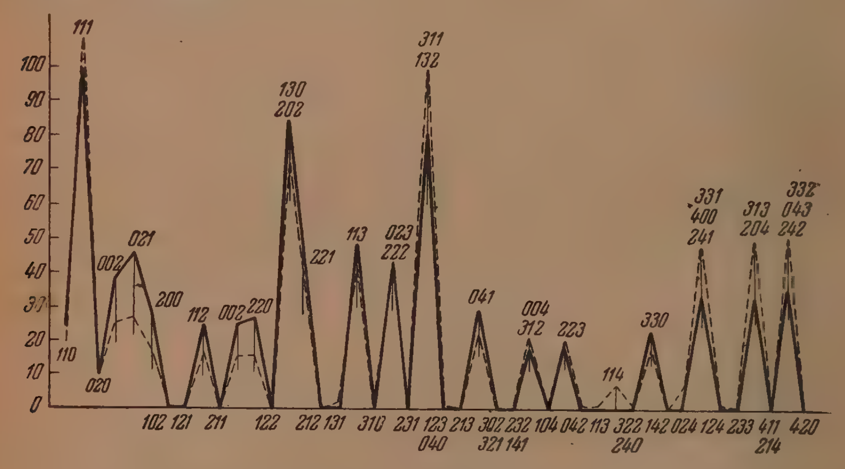


Рис. 6. Интенсивности рефлексов α-PbO_2; пунктир — рассчитанные, сплошные линии — опытные значения

Сопоставление $I_{опыт}$ и $I_{рассчит}$, исходя из окончательных значений координат Pb и O, представлено табл. 3 и рис. 6.

Общий вид структуры α-PbO_2 дан на рис. 7.

Анодная текстура α-PbO_2

Выше было описано образование текстуры электролитических осадков α-PbO_2. Рассмотрение текстуррентгенограммы (рис. 2) с очевидностью показывает, что рост кристаллов происходит так, что вдоль линий тока (т. е. нормально к поверхности анода) располагается направление [100]. При плоском аноде образуется одномерная («волокнистая») текстура. Грань ячейки *bc* располагается параллельно плоскости анода.

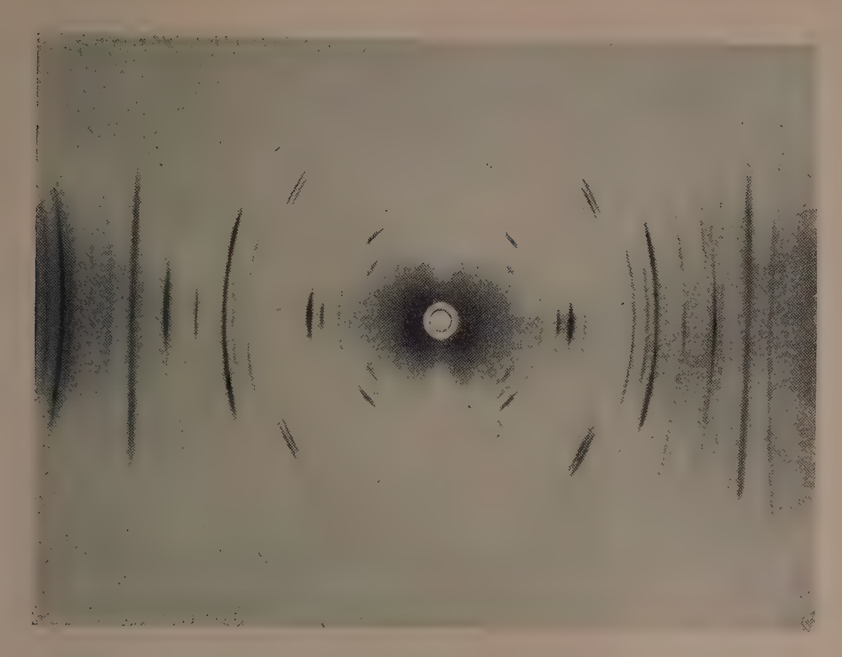


Рис. 8. Текстуррентгенограмма α-PbO_2; ось анода перпендикулярна пучку и коаксиальна пленке

Рис. 9. Текстуррентгенограмма α-PbO_2; ось анода перпендикулярна пучку и оси пленки

Рентгенограммы с плоской пленки, отделенной от анода, снятые так, что ось цилиндрической кассеты совпадает с направлением линий тока [100], являются в сущности рентгенограммами вращения.

Отсутствие рефлекса 200 ($d = 2{,}467$ kX) свидетельствует о малости угла рассеивания оси текстуры, так как этот угол меньше 18,3°.

При съемке осадков на цилиндрическом аноде диффракционная картина несколько изменяется, поскольку вращение вокруг [100] дополняется «поворотом» кристаллов вокруг оси цилиндра.

Рентгенограммы от цилиндрического анода снимались двумя способами:

1. Ось анода перпендикулярна пучку и коаксиальна оси цилиндрической пленки рис. 8.

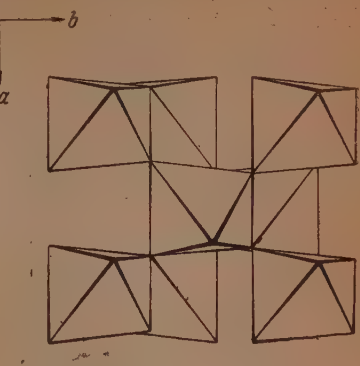


Рис. 7. Структура α-PbO_2

2. Ось анода перпендикулярна пучку и оси цилиндрической пленки рис. 9.

Первый способ дает удобную возможность определять угол конуса рассеивания оси текстуры ψ° по отражениям типа $h00$. Рефлексы $h00$ расположены в экваториальной плоскости снимка (рис. 10).

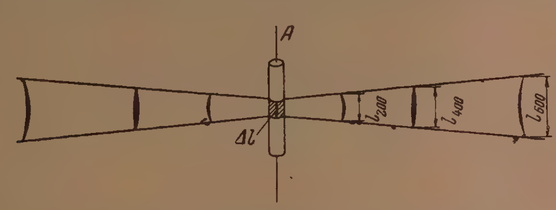


Рис. 10. A — ось анода, Δl — высота освещения образца, l — длина дуги рефлекса $h00$

Измеряя длину дужек l и внеся поправку Δl на высоту освещенности объекта, вычисляем φ_{h00} — угловую протяженность рефлекса на сфере единичного радиуса:

$$\operatorname{arc\,tg} \varphi_{h00} = \frac{l_{h00} - \Delta l}{r},$$

где r — радиус кассеты (30 мм). Угол конуса рассеивания определяется из соотношения:

$$\psi^\circ_{h00} = \frac{\varphi_{h00}}{\lambda H_{h00}} \cdot 57{,}3^\circ,$$

λH_{h00} — вектор обратной решетки в сфере единичного радиуса.

Полученные из различных рефлексов значения ψ° хорошо воспроизводятся и лежат в пределах $\psi^\circ = 7-8{,}2^\circ$, что свидетельствует об исключительно высокой степени упорядоченности кристаллов.

Отклонение оси [100] от нормали к поверхности анода лежит в пределах $\pm 3{,}5-4^\circ$.

Интересно отметить, что рост кристаллов происходит так, что параллельно плоскости анода отлагаются, последовательно чередуясь, слои ионов кислорода и ионов свинца, как это видно на рис. 7.

Выводы

1. Исследована структура и анодная текстура новой модификации α-PbO_2.

2. Кристаллы принадлежат ромбо-дипирамидальному классу: имеют примитивную ромбическую ячейку с четырьмя молекулами и осями

$$a = 4{,}937\,\mathrm{kX};\quad b = 5{,}939\,\mathrm{kX};\quad c = 5{,}486\,\mathrm{kX}.$$

3. Пространственная группа $D_{2h}^{14} - Pbcn$. Четыре иона свинца занимают четырехкратные позиции с одним параметром $Y_{Pb} = 0{,}178$. Восемь ионов кислорода занимают восьмикратные позиции с тремя параметрами

$$x_0 = 0{,}276;\quad y_0 - 0{,}410;\quad z_0 = 0{,}425.$$

4. Мотивом упаковки является чередование в одном слое зигзагообразных цепочек «заселенных» и «пустых» октаэдров, с длиной звена в два октаэдра. Упаковка двуслойная гексагональная.

5. Каждый кислородный октаэдр имеет два общих ребра с соседними в одном слое, с длиною 2,59 kX. Расстояние катион — анион 2,16 kX.

6. Рост кристаллов на аноде дает одномерную (аксиальную) текстуру с высокой степенью ориентации. Осью текстуры является направление [100], перпендикулярное плоскости анода. Угол рассеивания оси текстуры лежит в пределах $\pm 3{,}5-4°$.

7. Полученная структура, которую авторы предлагают назвать α-PbO_2, близка к структуре ромбической модификации колумбита $FeNb_2O_6$, если в последнем заселение октаэдров произведено одним сортом катионов

Ленинградский государственный
ордена Ленина университет им. А. А. Жданова

Поступила
18. VII. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Заславский, Ю. Д. Кондрашев и С. С. Толкачев, ДАН, 75, 4, 559, 1950.
2. T. Byurstrom, Zs. f. Phys., 69, 346, 1931.
3. Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, Изд-во АН СССР, 1947.
4. Г. С. Жданов и В. А. Поспелов, ЖЭТФ, 15, 709, 1945.
5. Г. С. Жданов и В. И. Котов, Журн. физ. химии, 15, 918, 1941.
6. A. L. Patterson, Zs. Krist., 90, 517, 1935.
7. D. Harker, Journ. Chem. Phys., 4, 381, 1936.
8. Н. В. Белов и В. И. Моксева, Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 5, 13, 1949.
9. A. L. Patterson a. G. Tunnel, Am. Mineral., 27, 655, 1942.
10. А. И. Заславский и Е. В. Строганов, Тезисы докладов III совещания по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов, АН СССР, 1950.

К ТЕОРИИ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ

П. Д. Данков

При рассмотрении статей А. А. Смирнова [1] по теории окисления сплавов обращает внимание то обстоятельство, что стехиометрически избыточные частицы двух металлов, входящих в состав раствора окислов, которые образуются на поверхности сплава при его окислении, не взаимодействуют со стехиометрическими элементами твердого раствора окислов и не обмениваются с их металлическими частицами.

Такое предположение находится в противоречии с существующими представлениями о химической природе твердых растворов, а также о природе явлений диффузии в твердом теле [2], согласно которым стехиометрически избыточные частицы по своей природе не отличимы от соответствующих элементов стехиометрического комплекса, хотя с течением времени и те и другие могут оказываться в особых положениях (возле пустого узла или в междоузлии). Это предположение приводит к неправильным заключениям о росте гомогенной окисной пленки с переменным составом по своей толщине. Исходя из того что окислы образуют твердый раствор, А. А. Смирнов приходит к картине концентрирования одного из окислов возле внешней границы окисной пленки и уменьшения его концентрации возле внутренней границы. Подобное распределение неминуемо приводит к возникновению градиента концентрации для одного из металлов, направленного в обратную сторону по отношению к градиенту концентрации стехиометрически избыточных частиц. Предположив, что стехиометрически насыщенный окисел представляет реакционнонеактивный материал, Смирнов пришел к положению, при котором распределение концентрации компонентов в твердом растворе оказывается противоречащим термодинамически ожидаемому. Действительно, при рассмотрении окисления сплава Ni+Cr распределение концентраций компонентов по толщине окисной пленки может быть изображено при помощи схемы рис. 1. Для безупречного составления схемы в нашем распоряжении не имеется достаточного количества данных, например, о растворимости NiO в Cr_2O_3, и обратно. Возможно, что эти растворимости ограничены. Цифры, приведенные в схеме, имеют лишь иллюстративное значение. Предполагая бо́льшую скорость диффузии для хрома, мы показали на рисунке — в соответствии с теорией Смирнова — повышенную концентрацию хрома во внешнем слое окисла. Указанное распределение компонентов в окисной пленке с необходимостью приводит к возникновению диффузионного потока для частиц хрома в сторону границы с металлом-сплавом. Механизм диффузии едва ли может быть иным, чем при диффузии, предполагаемой Смирновым. Таким образом, согласно Смирнову, прохождение стехиометрически избыточных частиц металлов через окисную пленку приводит к возрастанию концентрации хрома в слоях, удаленных от границы металл — окись, а движение тех же частиц хрома в обратную сторону, в согласии с общими представлениями о выравнивании концентрации в твердых растворах, возвращает их в более внутренние слои. (Вместе с тем и частицы никеля оказываются не безразличными к предполагаемому распределению. Они в соответствии со своим градиентом концентрации будут испытывать перемещение в слои, близкие к внешней границе.) Можно было бы сделать допущение о том, что скорости этих процессов значительно отличаются друг от друга и поэтому они могут приводить к неравновесной картине, согласующейся со схемой Смирнова. Однако если механизмы этих процессов одинаковы, а в этом вряд ли можно сомневаться, несмотря на предположение Смирнова

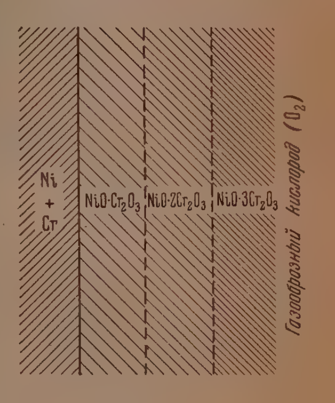


Рис. 1

о независимости существования стехиометрически определенного окисла и стехиометрически избыточных частиц металлов, то скорости должны быть одинаковыми, и это приведет не к повышению концентрации одного из компонентов в слоях, удаленных от границы металл—окись, но к одинковому возрастанию ее во всех слоях окисной пленки.

Вышеприведенное рассмотрение одного из основных положений теории Смирнова позволяет найти новые пути исследования вопроса. Учитывая сказанное, следует считать, что значительные различия в концентрации металлов и кислорода могут наблюдаться только для различных фазово-ограниченных слоев. Внутри однородной фазы-слоя такие различия не возникают, хотя именно здесь по толщине этого слоя возможен градиент концентрации как стехиометрически избыточных металлических частиц, так и градиент кислорода. Эти различия, как известно, могут достигать лишь небольшой абсолютной величины, и при практическом определении состава окисного слоя в большинстве случаев их можно не принимать во внимание.

В случае окисления хромоникелевого сплава с содержанием 78% никеля, 20% хрома и 2% кремния, алюминия и других добавок в первые моменты окислительного процесса состав образующегося окисла приблизительно должен соответствовать составу сплава. Очевидно, что в этих условиях в окисле оказывается значительный избыток окиси никеля. Хотя мы можем ожидать заметной растворимости окиси никеля в смешанном окисле $NiO \cdot Cr_2O_3$ (со шпинельной кубической решеткой), образующемся в первичную стадию окисления, но подавляющий избыток никеля в сплаве все же вызовет слишком большое содержание окиси никеля в твердом растворе окислов, и она будет выкристаллизовываться в фазу, с характерной для окиси никеля решеткой типа каменной соли. Известно, что частицы никеля имеют значительно меньший коэффициент диффузии (D_{Ni}), чем коэффициент диффузии частиц хрома (D_{Cr}), при их прохождении через окисную пленку. Однако, пока толщина окисной пленки не значительна, т. е. сопротивление движению диффундирующих частиц мало, определяющим скорость перемещения будет градиент концентрации, а не коэффициент диффузии, которые входят в уравнение Фика, как сомножители. При малой толщине окисной пленки (x), т. е. при преобладающем значении величины градиента концентрации никеля, скорость перемещения никеля может быть или больше скорости перемещения хрома или сравнима с ней, несмотря на то, что коэффициент диффузии хрома больше, чем никеля. Сравнение математических выражений для скоростей диффузии никеля и хрома через окисную пленку состава $NiO \cdot Cr_2O_3$ + избыток NiO:

$$m_{Ni} = D_{Ni} \frac{dn'_{Ni}}{dx} \approx D_{Ni} \frac{n'_{Ni}}{x}, \tag{1}$$

$$m_{Cr} = D_{Cr} \frac{dn'_{Cr}}{dx} \approx D_{Cr} \frac{n'_{Cr}}{x}, \tag{2}$$

показывает, что, как бы велико ни было неравенство $D_{Cr} \gg D_{Ni}$, при достаточной малости толщины пленки x скорость диффузии хрома m_{Cr} будет меньше скорости диффузии никеля m_{Ni}, конечно, при том условии, что концентрация стехиометрически избыточных частиц хрома (n'_{Cr}) на границе сплав/окись будет меньше, чем соответствующая концентрация частиц никеля (n'_{Ni}), т. е. $n'_{Cr} < n'_{Ni}$.

Последние из указанных величин мы принимаем как возрастающие, с увеличением концентрации соответствующих металлов в сплаве

(c_{Cr} и c_{Ni}), функции, т. е.

$$n'_{Cr} = f(c_{Cr}), \text{ если } \frac{df(c_{Cr})}{dc_{Cr}} > 0 \quad (3)$$

и

$$n'_{Ni} = f(c_{Ni}), \text{ если } \frac{df(c_{Ni})}{dc_{Ni}} > 0. \quad (4)$$

Это находится в соответствии с законом действующих масс.

При рассмотрении процесса выделения кубической фазы NiO возникает вопрос о расположении мест образования зародышей этой фазы. В случае, не связанном с явлением окисления сплава, т. е. при рассмотрении выделения фазы NiO из ее гомогенного раствора в фазе $NiO \cdot Cr_2O_3$, вопрос о местах образования зародышей определялся бы флуктуациями концентрации NiO или особенными свойствами поверхности сосуда, вмещающего в себя раствор. В нашем случае мы также предполагаем относительно полную однородность раствора NiO в $NiO \cdot Cr_2O_3$ по составу. Формально она (однородность) обеспечивается тем обстоятельством, что движущий градиент концентрации каждого из металлов определяется не разностью концентрации стехиометрически избыточных частиц, а разностью концентраций компонентов раствора, независимо от того, находятся ли они в стехиометрических отношениях к кислороду. Практически новые слои окисной пленки образуются за счет потока, вызываемого стехиометрическим избытком металлических частиц на границе сплав / окись, но поток более скорых частиц умеряется, как только количество стехиометрически определенных частиц у внешней границы оказывается избыточным по сравнению с количеством этих частиц во внутренних слоях (на границе сплав / окись). Количественно это может быть выражено следующим образом:

$$m_{Ni} = D_{Ni}\frac{dn_{Ni}}{dx} \approx D_{Ni}\frac{n_{1(Ni)} - n_{2(Ni)}}{x} =$$

$$= D_{Ni}\frac{(n_{1Ni} + n'_{1Ni}) - (n_{2Ni} + n'_{2Ni})}{x} = D_{Ni}\frac{n_{1Ni} + n'_{1Ni} - n_{2Ni}}{x}, \quad (5)$$

$$m_{Cr} = D_{Cr}\frac{dn_{(Cr)}}{dx} \approx D_{Cr}\frac{n_{1(Cr)} - n_{2(Cr)}}{x} = D_{Cr}\frac{(n_{1Cr} + n'_{1Cr}) - (n_{2Cr} + n'_{2Cr})}{x} =$$

$$= D_{Cr}\frac{n_{1Cr} + n'_{1Cr} - n_{2Cr}}{x}. \quad (6)$$

Здесь $n_{(Ni)}$ и $n_{(Cr)}$ — общая, $n_{1(Ni)}$, $n_{1(Cr)}$ — общая на границе сплав / окись, $n_{2(Ni)}$, $n_{2(Cr)}$ — общая во внешнем поверхностном слое окиси, n_{1Ni}, n_{1Cr} — стехиометрически определенная на границе сплав / окись, n_{2Ni}, n_{2Cr} — стехиометрически определенная во внешнем слое окиси, n'_{1Ni}, n'_{1Cr}, — стехиометрически избыточная на границе сплав / окись и n'_{2Ni}, n'_{2Cr} — стехиометрически избыточная во внешнем слое окиси — концентрации никеля или хрома. Как правило, $n'_{2Ni} = 0$ и $n'_{2Cr} = 0$. Поэтому эти величины исчезают из формул.

В случае различия в коэффициентах диффузии никеля и хрома, т. е. при неравенстве $D_{Ni} \neq D_{Cr}$, или при значительных различиях в концентрациях стехиометрически избыточных частиц, т. е. при неравенстве $n'_{Ni} \neq n'_{Cr}$, возникает условие: $n_{1Ni} - n_{2Ni} \neq 0$ или $n_{1Cr} - n_{2Cr} \neq 0$. В случае относительно малой скорости переноса эти разности становятся положительными величинами ($n_{1Ni} - n_{2Ni} > 0$ или $n_{1Cr} - n_{2Cr} > 0$), т. е. складываются с концентрацией стехиометрически избыточных частиц и приводят к ускорению диффузии данного компонента; в противоположном случае отрицательная разность замедляет поток компонента. Ввиду

сравнительно малых значений концентраций стехиометрически избыточных частиц, обнаруживаемый нами механизм выравнивания концентраций компонентов в гомогенной фазе рассматриваемого слоя окисной пленки, оказывается весьма чувствительным, т. е. приводит к процессам выравнивания уже при весьма малых различиях концентраций стехиометрически определенных частиц в элементарных слоях фазового слоя окиси. При достижении избытка концентрации стехиометрически определенных частиц во внешнем слое величины, например, $n_{2Cr} - n_{1Cr} = n'_{1Cr}$, поток диффузии данных частиц должен прекратиться совсем. Важно отметить, что рассмотренная особенность выравнивания концентраций компонентов в фазововыраженном гомогенном слое окисной пленки, не играет роли в процессах окисления чистых металлов. Поэтому в анализе окисления чистых металлов рассмотренные соотношения не могли быть усмотрены.

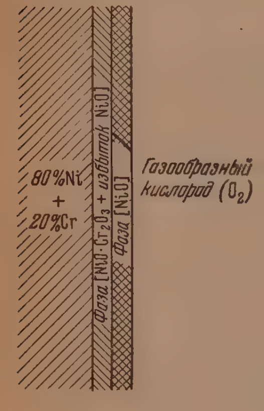


Рис. 2

Возвращаясь к вопросу о месте образования новой фазы NiO в пересыщенном растворе $NiO \cdot Cr_2O_3$, обратим внимание на то, что в случае небольшой толщины окисной пленки скорость потока частиц никеля будет преобладающей, благодаря высокой концентрации этого металла в сплаве. Поэтому, в силу рассмотренного механизма выравнивания, концентрация никеля, так же как и его окиси, будет во внешнем слое немного повышенной по сравнению с другими слоями окисной пленки. Это приводит к преимущественности поверхностного (внешнего) слоя в отношении возникновения новой фазы NiO.

Кроме того, внешняя поверхность окисной пленки представляет преимущества для образования нового зародыша и в том отношении, что образование зародыша меньше стеснено стерически. При этом новая фаза оказывается связанной со старой только в одном пространственном направлении, что снижает препятствующие образованию новой фазы механические напряжения. Исходя из вышеприведенной схемы рассуждения, мы приходим в нашем случае окисления сплава никеля и хрома отмеченного состава к представлению о двухфазной окисной пленке в первые стадии окисления; эти фазы оказываются ясно выраженными при сравнительно низких температурах нагрева сплава. Схема строения окисной пленки, вытекающая из рассмотренного теоретического анализа, приводится на рис. 2. Здесь показан слой насыщенного твердого раствора NiO в $NiO \cdot Cr_2O_3$ (с решеткой кубической шпинели), граничащий с поверхностью сплава Ni+Cr.

Следующий слой представляет собой фазу NiO с кристаллической решеткой типа каменной соли. Эта схема объясняет наличие фазы NiO в поверхностном слое окисной пленки на хромоникелевом сплаве указанного состава, обнаруженной в электронографических опытах [3]. Экспериментальная проверка наличия внутреннего слоя твердого раствора NiO в $NiO \cdot Cr_2O_3$ пока еще не осуществлена.

В случае более толстых слоев окисной пленки, образовавшейся при более высоких температурах электронографические исследования обнаруживают во внешнем слое преимущественно кристаллы с решеткой типа кубической шпинели. Однако из наличия более слабых диффракционных колец в электронограмме можно сделать заключение о присутствии небольшого количества фазы с ромбоэдрической решеткой α-Cr_2O_3. Этот результат свидетельствует о том, что в последующие стадии окисления преимущество приобретает поток частиц хрома. В соответствии с вышеприведенной теорией процесса, это говорит о том, что коэффициент диффу-

зии хрома в окисной пленке значительно превышает коэффициент диффузии никеля. В силу этого при значительном утолщении пленки, когда градиент концентрации, ввиду большого значения величины x, сделается малым по сравнению со вторым сомножителем в уравнении диффузионного потока [уравнения (5) и (6)], а именно с коэффициентом диффузии, должно наблюдаться преобладание потока хрома по сравнению с потоком никеля. В соответствии с этим и согласно выше развитой теории, слой окиси, прилегающий к поверхности сплава, будет обогащаться окисью хрома, постепенно превращаясь в однородный твердый раствор Cr_2O_3 в $NiO \cdot Cr_2O_3$. Как только в слое фазы твердого раствора со шпинельной решеткой на-

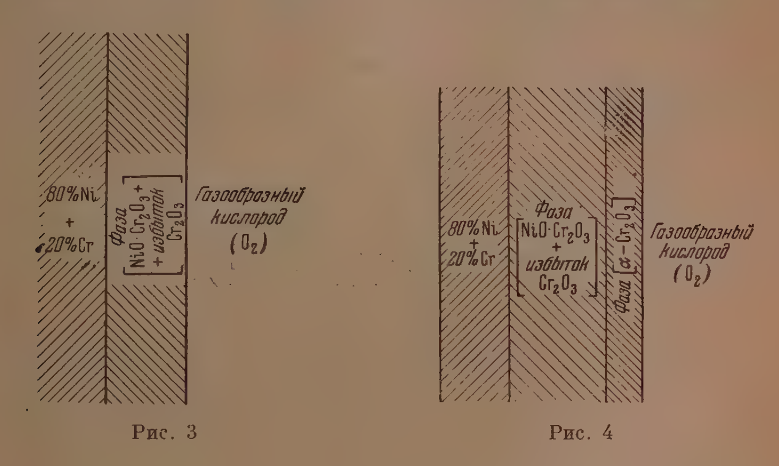


Рис. 3 Рис. 4

чинает возникать избыток компонента Cr_2O_3, граничащий с ним слой фазы NiO с решеткой кубического типа тоже начнет обогащаться окисью хрома, что приведет к фазовому переходу $[NiO] + Cr_2O_3 \rightarrow [NiO \cdot Cr_2O_3]$. С этим связано исчезновение фазы кубической NiO. В конце указанного фазового перехода поверхностный слой окисной пленки должен состоять из твердого раствора Cr_2O_3 в $NiO \cdot Cr_2O_3$. Вместе с тем и вся окисная пленка должна иметь тот же состав и одинаковую структуру для всех ее элементарных слоев, т. е. в этой стадии окисления окисная пленка однофазна и однородна по составу. Соответствующая схема окисной пленки дается на рис. 3.

Следующая стадия окисления—при сохранении неравенства $D_{Cr} > D_{Ni}$—должна привести к пересыщению твердого раствора Cr_2O_3 в $NiO \cdot Cr_2O_3$.

В соответствии с ранее выдвинутыми соображениями, относившимися к кристаллизации NiO, на поверхности твердого ровствора NiO в $NiO \cdot Cr_2O_3$ для первой стадии окисления и в третьей стадии окисления должны совершаться аналогичные процессы. При достаточно высоких температурах, отвечающих преимущественной устойчивости α-Cr_2O_3 по сравнению с устойчивостью кубической γ-Cr_2O_3, в эту стадию на поверхности твердого раствора с кубической решеткой должны выделяться кристаллы ромбоэдрической α-Cr_2O_3, образующие внешний слой окисной пленки на сплаве. Схема окисной пленки, отвечающая третьей стадии окисления, приведена на рис. 4. В случае сравнительно тонкого слоя фазы α-Cr_2O_3 электронографическая картина поверхностного слоя окисной пленки должна содержать линии твердого раствора Cr_2O_3 в $NiO \cdot Cr_2O_3$ и линии от α-Cr_2O_3.

Последующие стадии окисления сплава хрома и никеля должны сопровождаться как утолщением слоя фазы твердого раствора Cr_2O_3 в $NiO \cdot Cr_2O_3$, так и ростом толщины слоя фазы α-Cr_2O_3.

При этом в соответствии с малым значением коэффициента диффузии никеля по сравнению с коэффициентом диффузии хрома толщина слоя фазы

α-Cr_2O_3 должна увеличиваться быстрее. При достаточной толщине слоя фазы α-Cr_2O_3 электронографическая картина от поверхностного слоя окисной пленки должна содержать линии преимущественно α-Cr_2O_3. Обнаружение фазы твердого раствора Cr_2O_3 в $NiO \cdot Cr_2O_3$ возможно при специальном структурном исследовании поверхности после удаления внешнего слоя α-Cr_2O_3.

Развитая выше теория окисления сплавов имеет совершеннно общее значение и уже сейчас может быть иллюстрирована другими примерами.

Дальнейшее развитие этой теории должно привести к количественным соотношениям и обещает дать объяснение многим случаям окисления сплавов и их жаростойкости.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
17. I. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Смирнов, ЖТЭФ, 14, 46, 1944, Журн. техн. физ. 19, 550, 1949.
2. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ГИИЛ, 1948.
3. Hickmann a. Gulbransen, Metals Technol., 13, 2068, 1946.

ДИСКУССИЯ

ЗАМЕЧАНИЯ О РАБОТАХ И. М. ЛИФШИЦА

«О ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВАХ ЦЕПНЫХ И СЛОИСТЫХ СТРУКТУР ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ» И «О ТЕПЛОЕМКОСТЯХ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ИГЛ»

В. В. Тарасов

Свою работу «О тепловых свойствах цепных и слоистых структур» [1] И. М. Лифшиц начинает такими словами: «В опубликованных в последнее время работах В. В. Тарасов поставил вопрос о теплоемкостях цепных и слоистых структур при низких температурах и указал на отклонение от закона T^3 для подобных структур» и далее:

«Однако при решении этого вопроса им не были учтены некоторые важные обстоятельства, связанные с необычным законом дисперсии в таких структурах, надлежащий учет которых существенно меняет полученные результаты.

В предлагаемой статье заново изучается вопрос о тепловых свойствах такого рода структур».

Позволю себе начать с удивления по поводу выражения «в последнее время».

Теория теплоемкости цепных и слоистых структур без учета взаимодействия между цепями и слоями была опубликована нами в 1945 г. [2]; теория, учитывающая взаимодействие цепей и слоев,— в 1947 г. [3].

При современных темпах развития физики выражение «в последнее время» явно грешит против хронологии. Но дело не только в хронологии.

Наша основная мысль, высказанная, разработанная и примененная в работах [2—6], состоит в том, что доминирующее число собственных частот колебаний в цепных и слоистых структурах должно быть приписано не трехмерной решетке в целом, а основным структурным элементам таких веществ: атомным цепям или атомным слоям.

Другими словами, в отличие от обычного приема Дебая, при котором энергетическими уровнями наделяются все $3N$ колебаний трехмерной решетки, с частотами, лежащими в интервале от $\nu_{\text{макс}}$ до нуля, мы считаем, что в цепных и слоистых структурах, в балансе внутренней энергии при температурах $T \ll \Theta$ основную роль играют энергетические уровни «внутренних колебаний» цепей или слоев.

В силу того что упругости связей и соответствующие им характеристические частоты колебаний атомов, включенных в цепи или слои, значительно превосходят упругости связей между цепями или слоями, характеристические частоты колебаний членов данной цепи или слоя в совокупном силовом поле окружающих их цепей или слоев значительно ниже характеристических частот их внутренних колебаний.

Когда число атомов, включенных в цепь или слой, достаточно велико, можно перейти к континуумам (к линейному для цепей и двумерному для слоев).

Самым существенным является то, что законы распределения числа S собственных, продольных и поперечных колебаний для одномерного, двумерного и трехмерного случаев оказываются разными:

$$dS_1 = 3N\nu_{\text{макс}}^{-1}\,d\nu; \quad dS_2 = 6N\nu_{\text{макс}}^{-2}\,\nu\,d\nu; \; dS_3 = 9N\nu_{\text{макс}}^{-3}\,\nu^2\,d\nu.$$

Эти выражения показывают, что собственные частоты распределенные равномерно по всему диапазону частот от $\nu_{\text{макс}}$ до нуля для линейного континуума, сгущаются при приближении к $\nu_{\text{макс}}$ пропорционально ν для двумерного и пропорционально ν^2 для трехмерного континуумов.

Именно по этой причине, наделив все частоты средними энергиями планковских вибраторов $\bar{\varepsilon} = h\nu\left(\exp\dfrac{h\nu}{kT} - 1\right)^{-1}$ и производя интегрирование по всему интервалу

частот от нуля до $\nu_{\text{макс}}$, мы получим для общей колебательной энергии и колебательной теплоемкости линейных континуумов более высокие значения при одинаковых $\nu_{\text{макс}}$ и T, чем для двумерных и тем более трехмерных.

Из этих соображений нами и было получено, опубликованное в 1945 г. [2] обобщенное выражение для теплоемкости:

$$C_m = 3m(m+1)R\left(\frac{T}{\theta_m}\right)^m \int\limits_0^{\theta_m/T} \frac{x^m\,dx}{e^x-1} - 3mR\left(\frac{\theta_m}{T}\right)\left[\exp\frac{\theta_m}{T}-1\right]^{-1}, \qquad (1)$$

в котором $m=1$, 2 или 3 в зависимости от мерности континуума.

В 1947 г. нами была опубликована работа [3], в которой учитывались взаимодействия между цепями и между слоями.

Основная мысль, положенная в основу этой работы, состоит в том, что при наличии взаимодействия уже не все частоты колебаний цепочки или слоя следует считать распределенными по приведенным выше законам для dS_1 или dS_2, а лишь часть их от $\nu_{\text{макс}}$ до ν_1. Здесь ν_1 — характеристическая частота колебаний атомов или звеньев данной цепи (слоя) в совокупном силовом поле цепей (слоев) их окружающих.

Более низкие частоты от ν_1 до нуля следуют уже обычному, трехмерному закону распределения dS_3.

Из этих положений были получены выражения для теплоемкостей цепных и слоистых структур с любыми степенями взаимодействия:

$$C_{1(3)} = C_1\left(\frac{\theta_1}{T}\right) - \frac{\theta_3}{\theta_1}\left[C_1\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - C_3\left(\frac{\theta_3}{T}\right)\right], \qquad (2)$$

$$C_{2(3)} = C_2\left(\frac{\theta_2}{T}\right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_2}\right)^2\left[C_2\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - C_3\left(\frac{\theta_3}{T}\right)\right]. \qquad (3)$$

Здесь $C_1\left(\frac{\theta}{T}\right)$; $C_2\left(\frac{\theta}{T}\right)$ и $C_3\left(\frac{\theta}{T}\right)$ — символы функций теплоемкости из приведенного выше обобщенного выражения (1) при $m=1$, $m=2$, и $m=3$. θ_1 и θ_2 — характеристические температуры внутренних колебаний цепей и слоев; θ_3 — характеристическая температура внешних колебаний.

Все выводы нашей теории получили подтверждение на широком экспериментальном материале.

Мы остановились на основных положениях теории, во-первых, для того чтобы подчеркнуть то главное и наиболее существенное, что в ней содержится, и, во-вторых, для того чтобы указать, что именно это главное и наиболее существенное целиком используется И. М. Лифшицем в его работах. При этом, использование основных наших идей в его работах полностью замалчивается.

В работах Лифшица внимание отвлекается в сторону «некоторых важных обстоятельств, связанных с необычным законом дисперсии». По поводу этих «важных обстоятельств» необходимо сказать следующее.

Теория теплоемкости твердого тела достигла своего первого, существенного успеха благодаря работам Дебая. Успех этот был достигнут потому, что теория применялась в области низких температур, когда основной вклад в энергосодержание решетки определяется теми волнами, длины которых на много превосходят параметры решетки. Для таких длин волн «обычная» дисперсия согласно теории Борна, Кармана, Ферстерлинга никакой роли не играет. В указанных условиях имеет место предельный случай (скорость упругих волн не зависит от λ).

Интересно, что Шредингер [7] в следующих словах характеризует роль теории Дебая: «Несмотря на ценность модели кристаллических решеток, термодинамика кристаллов обязана своими значительными успехами не корпускулярной, а волновой точке зрения.

Эти успехи связаны с работами Дебая, который приписал определенные квантовые уровни не отдельным частицам, а собственным колебаниям решетки как целого.

В свое время это казалось ошеломляющим приемом».

Следует подчеркнуть, что упоминаемый Шредингером «ошеломляющий прием», сыграв вначале действительно прогрессивную роль, позднее, возможно, в силу его «ошеломляющего действия» начал играть роль совершенно обратную.

Занимаясь деталями, относящимися к виду функции распределения числа собственных частот $dS/d\nu$ (а занимались и продолжают заниматься этим вопросом очень многие физики), и усматривая в решении этого вопроса «панацею от всех бед» (которых при сопоставлении теории Дебая с опытом накопилось не малое число), многочисленные авторы упускали из вида нечто гораздо более существенное.

Это более существенное относится к «ошеломляющему приему Дебая», состоящему в приписывании всех энергетических уровней собственным колебаниям решетки как целого.

Как уже говорилось, для широкого и очень интересного класса твердых тел (цепные и слоистые структуры), к которому относятся разнообразнейшие структуры органической и неорганической химии, находящиеся как в кристаллическом, так и в аморфном или стеклообразном состоянии, «ошеломляющий прием Дебая» не применим.

Главный шаг, сделанный нами, состоит не в «изобретении» новых законов дисперсии, как это делает И. М. Лифшиц, а в приписывании основного числа квантовых уровней самим «макромолекулам», т. е. цепям или слоям, а не твердому телу в целом.

Что же касается нововведения, делаемого И. М. Лифшицем при рассмотрении им волн изгиба (см. также [8]), скорость которых выражается «необычным законом дисперсии», то мы не считаем нужным вступать здесь в обсуждение.

Мало ли какие схемы помимо упругих пластин и игл могут быть изобретены математиком в полном отрыве от фактов. Нельзя же серьезно требовать, чтобы каждое такое чисто математическое «изобретение» соответствовало действительной молекулярной цепочке или слою.

Физик, желающий не игнорировать фактический материал, не мог бы свалить в одну кучу цепи и слои, образованные направленными ковалентными связями и связями ионными или металлическими. Он не мог бы все обилие и разнообразие структурных взаимоотношений атомов и молекул в цепях и слоях отождествить с упругими иглами или пластинами.

Теория, стремящаяся связать теплоемкость и строение твердого тела, должна исходить из структурно-химических положений, а не основываться на одной механике сплошных сред.

«В теоретическом естествознании нельзя конструировать связей и вносить их в факты, а надо извлекать их из фактов и, найдя, доказывать их насколько это возможно опытным путем» (Ф. Энгельс», Диалектика природы, стр. 26, 1950).

Наша теория нашла целый ряд применений. С превосходною точностью она передает температурный ход теплоемкости для слоистых кристаллов $MnCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_2$, MoS_2, Ga, As, Sb и др. как в области низких, так и средних (т. е. близких к Θ_2) температур.

Целый ряд цепочечных структур был исследован нами и сопоставлен с теоретическими кривыми, полученными на основе формулы (2). Нашу теорию удалось применить к цепочечным структурам метасиликатов Na и Mg.

В метасиликатах кремний-кислородные тетраэдры образуют бесконечные цепи состава $(SiO_3)_\infty$.

Обработка экспериментальных данных по низкотемпературным теплоемкостям метасиликатов [9] по таблицам наших функций [10] дала прекрасные результаты. Выяснилось, что характеристическая температура метасиликатной цепочки, т. е. бесконечного аниона $(SiO_3)_\infty$ равна 1323° [15].

Однако, в то время как одновалентные катионы Na^+ в Na_2SiO_3 образуют эйнштейновские привески, двухвалентные катионы Mg^{++} в пироксеновой цепочке $MgSiO_3$ включены в «линейные континуумы».

Это подтверждается и взглядами кристаллографов, в особенности Н. В. Белова [11], который утверждает, что: «Основным признаком, заставляющим включить минерал в группу пироксенов, является не только „метасиликатная" бесконечная цепочка из Si тетраэдров $(SiO_3)_\infty$, но также бесконечные цепочки из Mg (Al) октаэдров, которые тянутся параллельно $(SiO_3)_\infty$ цепочкам, имеют равной длины звенья, причем в пироксенах каждая $(MgO)_\infty$ цепочка связывает собой две $(SiO_3)_\infty$ цепочки».

Как видно из этого примера, наша теория теплоемкости позволяет проникать в структурные соотношения и дает указания о том, какие атомы или ионы включены в континуум и какие являются привесками.

Приведем другой интересный пример применения теории к цепочечным структурам. Как было установлено данными структурного анализа [12], фтористый водород образует цепочки за счет водородных связей

Приводим небольшую таблицу теплоемкостей кристаллического фтористого водорода [13]. В последнем столбце даны значения теплоемкостей HF, подсчитанные по формуле (2).

Сравнение теоретических и экспериментальных данных, иллюстрируемое этой таблицей, вряд ли способно было бы воодушевить И. М. Лифшица на навязывание цепочками $(HF)_\infty$ его «необычного закона дисперсии».

T°K	$C_{\text{эксп}}$	$C_{\text{теор}}$	T°K	$C_{\text{эксп}}$	$C_{\text{теор}}$
11,02	0,11	0,11	29,7	1,46	1,38
13,34	0,19	0,19	33,7	1,82	1,76
13,36	0,20	0,20	38,1	2,14	2,10
15,50	0,31	0,31	42,7	2,50	2,46
16,26	0,38	0,35	48,7	2,85	2,86
18,75	0,50	0,49	54,6	3,22	3,24
19,32	0,54	0,55	60,9	3,52	3,54
21,2	0,71	0,68	65,8	3,81	3,81
23,0	0,87	0,82	71,3	3,95	3,98
26,6	1,18	1,11	77,4	4,20	4,21

Данные в столбце $C_{\text{теор}}$ получены нами по формуле (2) при значениях $\Theta_1 = 280°$ и $\Theta_3 = 141°$.

Существенным является, что указанное значение для Θ_1 приводит к частоте $\nu = 200$ см$^{-1}$. Это соответствует спектроскопическим данным по водородной связи. Вообще следует подчеркнуть, что характеристические частоты, определяемые на основе нашей теории, правильно отражают те их значения, которые даются другими методами.

В связи с этим следует напомнить о том, какой эмпиризм царит теперь среди авторов, занимающихся обработкой экспериментальных данных по низкотемпературным теплоемкостям.

Так, Келли, Андерсон и многие другие, очевидно, отчаявшись в возможности внести хотя бы малое рациональное зерно в свои формулы теплоемкостей, пишут их, применяя число дебаевских и энштейновских функций «по усмотрению»; не останавливаются даже перед дробными долями этих функций, ничем не мотивируя таких действий.

Для примера приведу формулу для теплоемкости такого простого вещества, как кварц, из работы Андерсона [14]:

$$C_{\text{кварц}} = \frac{1}{3} D\left(\frac{166}{T}\right) + \frac{2}{3} E\left(\frac{337}{T}\right) + E\left(\frac{658}{T}\right) + E\left(\frac{1518}{T}\right).$$

Таких примеров, можно привести множество. Все они ясно свидетельствуют о том, что былая принципиальная высота теории теплоемкости твердого тела утрачена полностью. В данной области царит голый эмпиризм.

Царит опыт, оторванный от теории в работах американских экспериментаторов, или, наоборот, теория оторванная от опыта, в работах того стиля, какими являются работы И. М. Лифшица.

В такой обстановке следует особенно строго отнестись к работам И. М. Лифшица, в которых нет даже попытки «приземлиться».

Кривая теплоемкости цепных структур по И. М. Лифшицу [1] распадается на области:

$$1)\quad C = \text{const} \quad 2)\ C = a_1 T^{1/2} \quad 3)\ C = a_2 T^{5/2} \quad 4)\ C = a_3 T^3.$$

При этом температурные интервалы между этими областями могут то расширяться, то суживаться в зависимости от многих констант, входящих в сложные выражения коэффициентов a_1, a_2 и a_3.

Могло бы быть, что в ином случае факты сложились так печально, что вынудили бы теоретика отказаться от *простой и ясной теории ради теории сложной и запутанной.*

Спросим же прямо: стали ли известны И. М. Лифшицу какие-либо новые факты, под давлением которых он вынужден был предпринять такое осложнение существующей теории?

Нет. Никаких фактов такого рода И. М. Лифшицу не известно.

Как же следует в таком случае расценить данный «новый вариант» теории теплоемкости цепных и слоистых структур?

Прежде всего как теорию ради теории и против другой теории, уже доказавшей свою способность вносить известную ясность в ту область, где, до настоящего времени, господствует полный эмпиризм.

Москва

Поступила
23. I. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, 22, 475, 1952.
2. В. В. Тарасов, ДАН, 46, 22, 1945.
3. В. В. Тарасов, ДАН, 58, 577, 1947.
4. В. В. Тарасов, ДАН, 46, 117 1945.
5. В. В. Тарасов, ДАН, 54, 803 1946.
6. В. В. Тарасов, Журн. физ. химии 24, 111, 1950.
7. Э. Шредингер, Статистическая термодинамика ИИЛ, Москва, 1948, стр. 68.
8. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, 22, 471, 1952.
9. K. K. Kelley, Journ. Amer. Chem. Soc, 61, 471, 1939.
10. Н. А. Черноплеков, Журн. физ. химии, 25, 878, 1951.
11. Н. В. Белов, Минералогический сборник Львовского геологического общества, № 4, 30, 1950.
12. S. H. Bauer, J. Y. Beach, J. H. Simons, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 19, 1939.
13. K. Clusius, K. Hiller, J. V. Vaughen, Z. S. phys. Chem., B8, 427, 1930.
14. C. T. Anderson, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 568, 1936.
15. В. В. Тарасов, ДАН, 84, 321, 1952.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ФОРМУЛЕ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Г. П. Майтак

Формула, определяющая так называемую рентгенографическую плотность кристаллических веществ

$$\rho = \frac{An}{Nv} \tag{1}$$

или

$$\rho = \frac{mAn}{v} \tag{2}$$

через атомный вес A, объем элементарной ячейки v и число атомов в ней n, число Авогадро N, $^1/_{16}$ среднего веса атома кислорода m, равную $\frac{1}{16}\frac{16,0000}{N} = \frac{1}{N}$, имеет большое теоретическое и практическое значение. Достаточно напомнить, что, оценив при помощи этой формулы расстояние между атомами в кристалле, пришли к открытию диффракции рентгеновских лучей [1] и определили их длину [2], а в последнее время вычислили принятые в настоящее время значения постоянной Авогадро и заряда электрона [3]. Между тем во многих учебниках и некоторых справочниках [4] и журналах [5, 6] полагают в ней m равным весу атома водорода, а в одном из названных учебников — весу протона. Однако известно [7], что, начиная с 1906 г. атомные веса приводятся только по кислороду, атомный вес которого принят равным 16,0000.

При новом [3] значении $N = (6,0228 \pm 0,0011)\cdot 10^{23}$ вес атома водорода равен $\frac{1,0080}{6,0228\cdot 10^{23}} = 1,674\cdot 10^{-24}$ г, а 1/16 среднего веса атома кислорода $\frac{1}{16}\cdot\frac{16,0000}{6,0228\cdot 10^{23}} = 1,660\cdot 10^{-24}$ г (при принятом ранее значении $N = 6,06\cdot 10^{23}$, вес атома водорода равен $1,663\cdot 10^{-24}$ г, а $^1/_{16}$ среднего веса атома кислорода $1,650\cdot 10^{-24}$ г). Разница составляет $\frac{0,014\cdot 100}{1,660} = 0,8\%$. Между тем плотность, определяемая по этому уравнению из рентгенографических данных, а также v и A часто записываются с точностью, равной 0,01% и большей.

Допуская в формулировке указанную неправильность при вычислениях, часто приходят к правильным результатам, так как или в действительности при вычислениях пользуются формулой (1) или указывая, что в формуле (2) m — вес атома водорода в действительности при вычислениях используют для m правильное значение: $^1/_{16}$ среднего веса атома кислорода. Достаточно здесь указать на одну работу [6], посвященную прецизионному измерению параметров решеток некоторых металлов, в которой на основании полученных значений параметров решеток вычислены плотности соответствующих металлов, вошедшие в справочники [8]. Авторы в тексте на стр. 1028 указывают, что «...плотность кристаллов вычислялась из массы водородного атома ($1,663\cdot 10^{-24}$ г) и атомных весов...». Между тем в действительности они приводят цифры, вычисленные по формуле (1) или (2), но при $m = 1,650\cdot 10^{-24}$ г, равном $^1/_{16}$ среднего веса атома кислорода, которые на много отличаются от тех, которые получились бы, если в формуле (2) действительно положить $m = 1,663\cdot 10^{-24}$ г, как якобы делали авторы. Приведем один пример. Для палладия авторы вычислили $\rho = 12,01_1$. Если же взять, следуя авторам, для палладия $n = 4$, $A = 106,7$, $v = (3,885_0\cdot 10^{-8})^3$ и $m = 1,663\cdot 10^{-24}$, то по формуле (2) получится 12,104, а по формуле (1), или, что то же, по формуле (2) при $m = 1,650\cdot 10^{-24}$, при тех же данных для n, A и v действительно — 12,011, т. е. при неправильном пользовании формулой ошибка составит в 100 раз большую величину, чем ошибка, указываемая авторами.

Киев

Поступила
29.I.1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Laue, W. Friedrich u. P. Knipping, Ann. d. Phys., 41, 971, 1913. M. Laue, там же 41, 989, 1913.
2. H. G. I. Moseley a. C. G. Darvin, Phil. Mag., 26, 210, 1913; H. G. I. Moseley, там же 26, 1024, 1913.
3. Д. Б. Гогоберидзе, Природа № 7, 19, 1946.
4. У. Г. Брэгг и У. Л. Брэгг, Рентгеновские лучи и строение кристаллов. ГИЗ. Москва — Ленинград, стр. 85; А. К. Болдырев, Кристаллография, Изд-во «Кубуч» Ленинград, 1931, стр. 183; Р. Глокер, Рентгеновские лучи и испытание материалов, ГТТИ, Ленинград — Москва, 1932, стр. 179; 259, Б. Делоне, Н. Падуров, А. Александров, Математические основы структурного анализа кристаллов, ОНТИ, Ленинград — Москва, 1934, стр. 240, 282; А. К. Трапезников, Основы рентгенографии, ГТТИ, Москва — Ленинград, 1933, стр. 124; Б. Я. Пинес, Лекции по структурному анализу, ОНТИ, Харьков, 1937, стр. 28; Справочник по рентгеноструктурному анализу под ред. А. И. Китайгородского, Гостехиздат, Москва — Ленинград, 1940, стр. 8, 305; А. В. Шубников, Е. Е. Флинт, и Г. Б. Бокий, Основы кристаллографии, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1940, стр. 203; J. Reilly a. W. N. Ray, Physico-chemical methods, v. II, London, 1940, p. 333; А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, ГИТТЛ, Москва — Ленинград, 1950, стр. 171, 184, 429.
5. W. H. Bragg a. W. L. Bragg. Proc. Roy. Soc., A, 88, 428, 1913; 89, 468, 1914; W. Friedrich, Naturwiss., 10, 363, 1922.
6. E. A. Owen a. I. Iball, Phil. Mag. (7) 13, 1020, 1932.
7. Б. Н. Меншуткин, Химия и пути ее развития, Изд-во АН СССР, 1937, стр. 198; Zs. anorg. Chem., 33, 244, 1903; 43, 7, 1905; 48, 136, 1906; 56, 356, 1907.
8. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabelle, III Ergbd., 1 Teil. Berlin, 1935, S. 287.

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ H^+ НА СКОРОСТЬ КАТАЛИЗА

Г. А. Богданов

Влияние кислотности среды на скорость каталитических процессов, особенно реакций, протекающих в растворах, имеет большое значение для химической кинетики. Как известно, величина pH раствора сильно сказывается на скорости реакций. Изменение pH среды влияет не только на абсолютное значение скорости реакции, но и сказывается на характере кинетических кривых, в ферментативных процессах наблюдается оптимум влияния концентрации ионов водорода.

На рис. 1 изображено влияние концентрации серной кислоты на скорость катализа H_2O_2 при совместном действии Na_2MoO_4 и $CuSO_4$ при $t = 25°C$, $c_{Mo} = c_{Cu} = 8{,}3 \cdot 10^{-4} M$, $c_{H_2O_2} = 0{,}15 - 0{,}16 M$.

На оси ординат откладывалась скорость распада H_2O_2 в г-экв. л/мин., а на оси абсцисс — концентрация H_2O_2 в г-экв/л.

На рис. 1 кинетические кривые *1—8* отвечают различным концентрациям серной кислоты в моль/л, соответственно равным *1* — 0; *2* — $1{,}2 \cdot 10^{-5}$; *3* — $22{,}4 \cdot 10^{-5}$; *4* — $33{,}3 \cdot 10^{-5}$; *5* — $45{,}5 \cdot 10^{-5}$; *6* — $68{,}5 \cdot 10^{-5}$; *7* — $91{,}0 \cdot 10^{-5}$; *8* — $182{,}0 \cdot 10^{-5}$ молей.

Приведенный рисунок имеет целью показать огромное влияние концентрации ионов водорода не только на величину скорости катализа, но и на весьма резкое изменение порядка реакции. Причина наблюдаемого сильного влияния концентрации ионов водорода на самый порядок реакции лежит в глубоких основах ее механизма.

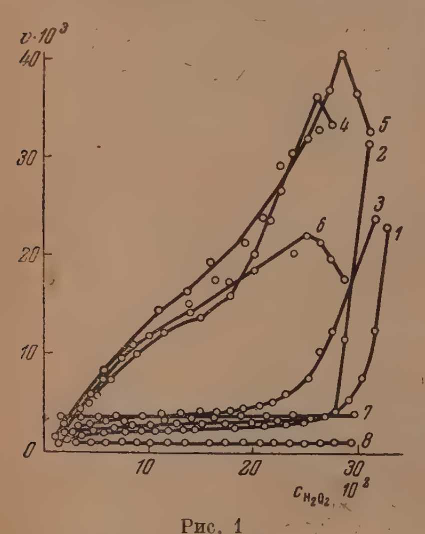


Рис. 1

На основании представленного рисунка можно предположить, что ионы водорода, соответственно ионы гидроксила, оказывают определенное влияние на поведение промежуточных продуктов, т. е. они определяют: 1) состав и количество промежуточных продуктов, 2) скорость их возникновения, 3) константы равновесия реакций, приводимых к их образованию, 4) константы их распада [1].

Некоторые ценные указания на механизм этих процессов дают наблюдения по измерению электропроводности, произведенные Н. И. Кобозевым на одной из реакций катализа. Им были получены интересные результаты: прибавление субстрата резко снижает электропроводность подкисленного раствора катализатора, затем некоторое время электропроводность почти не изменяется и к концу реакции она достигает первоначального значения. Наблюдаемое изменение электропроводности связано, по мнению Н. И. Кобозева, с поглощением подвижных ионов водорода промежуточным продуктом с последующей их регенерацией после конца катализа [2].

На другой реакции измерением pH реакционного раствора от начала до конца реакции мною было показано, что ионы гидроксила принимают участие в образовании промежуточного вещества [3].

Этими опытами доказано, что ионы водорода, или ионы гидроксила, или целые молекулы растворителя могут участвовать в процессе образования промежуточных продуктов, причем их состав, равновесная концентрация, а следовательно и константы их распада, оказываются зависящими от концентрации этих веществ.

В настоящем сообщении рассмотрен один из интереснейших случаев катализа при совместном действии $Na_2MoO_4 + K_2Cr_2O_7$ на процесс распада H_2O_2, при котором ионы водорода парализуют каталитические свойства катализатора.

Отдельно Na_2MoO_4 и $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде при относительно большой концентрации кислоты не катализируют процесс разложения перекиси водорода.

На рис. 2 кривые *1*, *2* отвечают концентрации серной кислоты, соответственно равной 0,0005, 0,001*M*. Как видно, скорость реакции очень сильно зависит от концентрации ионов водорода: при увеличении концентрации кислоты в два раза скорость реакции уменьшается на всем протяжении реакции в шесть раз. Однако порядок реакции и весь ход кривых не изменяются в связи с изменением кислотности. Таким образом, для системы указанных катализаторов pH оказывает исключительно большое влияние на скорость катализа, не меняя характера кинетических кривых.

Для объяснения наблюдаемых явлений необходимо прежде всего принять во внимание поведение катализатора $K_2Cr_2O_7$ в кислом растворе перекиси водорода.

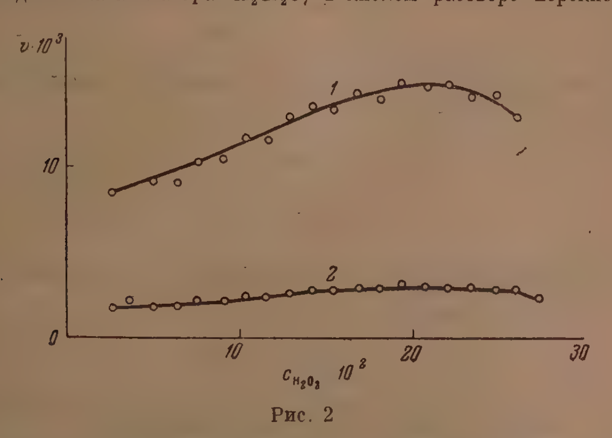


Рис. 2

При действии H_2O_2 на соединения шестивалентного, каталитически активного хрома в кислой среде происходит частичное его восстановление до каталистически недеятельного трехвалентного состояния. Предел восстановления хрома определяется концентрацией ионов водорода: чем больше кислотность среды, тем больше восстановленного каталитически недеятельного хрома. Количество восстановленного хрома довольно сильно повышается при увеличении первоначальной концентрации ионов H^+. При постоянной концентрации ионов водорода, в результате реакции с перекисью водорода, имеет место постоянное соотношение между концентрациями трех- и шестивалентного хрома, отвечающее равновесию [4].

Рассмотрение катализаторов, частично потерявших свою каталитическую активность, представляет общий интерес, так как с этой точки зрения могут найти объяснения некоторые каталитические и ферментативные процессы [5]. Наблюдаемое весьма значительное уменьшение скорости реакции с увеличением концентрации ионов водорода объясняется, в первую очередь, увеличением количества трехвалентного хрома, а, следовательно, «уходом» некоторой части катализатора в каталитически неактивное состояние. Таким образом влияние кислоты можно рассматривать как действие особого отрицательного катализатора.

Математическая интерпретация этого явления состоит в следующем. Скорость реакции определяется концентрацией промежуточного продукта, которая, в свою очередь, пропорциональна концентрации катализатора. Образование промежуточного соединения идет по схеме:

$$\begin{matrix} S & + & F & \rightleftarrows & M \\ c & & f-m & & m, \end{matrix} \qquad (1)$$

или в нашем случае

$$S + F_1 + F_2 \rightleftarrows M,$$

где S — субстрат, F — катализатор, M — промежуточный продукт и c, f, m соответственно их концентрации. Константа равновесия образования промежуточного продукта K равна

$$K = \frac{m}{c(f-m)}. \qquad (2)$$

Скорость катализа v определяется концентрацией промежуточного продукта m, т. е.

$$v = km, \qquad (3)$$

где k — константа распада промежуточного вещества.

Из (2) и (3) имеем

$$v = \frac{kKfc}{1+Kc}. \tag{4}$$

В случае присутствия отрицательного катализатора — ионов водорода — положительный катализатор частично (или в предельном случае полностью) будет связываться и становиться вследствие этого каталитически недеятельным. Тогда концентрация промежуточного продукта и скорость катализа определяются так:

$$\begin{matrix} S & + & F & \rightleftarrows M \\ c & & f-m-f' & m_1, \end{matrix} \tag{5}$$

где f' — связанная часть положительного катализатора в каталитически недеятельный комплекс; отсюда по предыдущему

$$m_1 = \frac{Kc(f-f')}{1+Kc}, \qquad v_1 = \frac{kK(f-f')}{1+Kc}, \tag{6}$$

где v_1 — скорость катализа в присутствии отрицательного катализатора или, как в данном случае, при относительно большей его концентрации.

Из (4) и (6) следует, что

$$\frac{v}{v'} = \frac{f}{f-f'}, \tag{7}$$

где v — скорость катализа при отсутствии отрицательного катализатора или при относительно меньшей концентрации его в реакционной смеси.

Из выведенного уравнения, зная отношение скоростей и исходную концентрацию катализатора, можно легко вычислить количество как связанного, неактивного, так и свободного, каталитически активного катализатора.

Процесс взаимодействия положительного катализатора F с отрицательным u можно представить в виде реакции:

$$\begin{matrix} F & + & u & \rightleftarrows F' \\ f-f' & & u-f' & f', \end{matrix} \tag{8}$$

где F' — продукт взаимодействия (в нашем катализе трехвалентный хром). Тогда константа равновесия этой реакции равна:

$$Ku = \frac{f'}{(f-f')(u-f')}. \tag{9}$$

Определив значение f' из (9) и подставив в (7), получим:

$$\frac{v}{v'} = \frac{2f}{\left(u+\frac{1}{Ku}-f\right) \pm \sqrt{f^2+u^2+\frac{1}{Ku^2}-\frac{2f}{Ku}-2fu-Kufu+\frac{2u}{Ku}}}. \tag{10}$$

Правильность выведенного уравнения, заключающаяся в его соответствии с экспериментальными данными, непосредственно видна из всего хода кривых, изображенных на рис. 2, при любой концентрации субстрата отношение величин скоростей остается неизменным; иначе говоря, отношение скоростей, наблюдаемое на опыте, постоянно; следовательно, Ku тоже постоянно. Всё это указывает на справедливость исходного положения, утверждающего, что в изученном процессе главной причиной очень сильного влияния ионов водорода на скорость реакции является постепенное превращение катализатора в каталитически неактивное состояние по мере увеличения концентрации кислоты.

Для $c_{H^\cdot} = 0{,}0005M$ при $c_{Cr} = 0{,}0008M$, $c_{Mo} = 0{,}001M$, $c_{H_2O_2} = 0{,}12M$, $t = 25°C$ значение v равно 0,011 г-экв./л мин, а при $c_{H^\cdot} = 0{,}001M$ в тех же условиях $v' = 0{,}00183$ г-экв./л мин. Отсюда следует, что $\frac{v}{v'} = 6$, $Ku = 1{,}5 \cdot 10^4$*; $f' = 0{,}000667M$, концентрация оставшегося каталитически активного хрома, вычисленная по уравнению, равна $0{,}0001334M$.

* Указанное значение константа Ku принимает при условии, что стехиометрические коэффициенты для каждого вещества равны единице.

Как видно, концентрация катализатора $K_2Cr_2O_7$ уменьшилась в шесть раз, и скорость катализа тоже уменьшилась в шесть раз; следовательно, прямая пропорциональность между концентрацией катализатора и скоростью реакции сохраняется. Нужно заметить, что эта пропорциональность очень хорошо соблюдается на опыте именно для этого катализатора [4]. Таким образом количественная сторона явления совпадает с той картиной, которую можно ожидать на основании сделанного предположения.

Выводы

1. Исследовано влияние концентрации ионов водорода на скорость реакции на примере каталитического разложения H_2O_2 в присутствии $Na_2MoO_4 + K_2Cr_2O_7$. Установлено, что ионы водорода очень резко уменьшают скорость катализа и не изменяют самого порядка реакции.

2. Сделано предположение, что главная причина наблюдаемого уменьшения скорости с увеличением концентрации кислоты заключается в превращении катализатора $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде под влиянием H_2O_2 в каталитически недеятельный трехвалентный хром.

3. Выведено на основе этого предположения кинетическое уравнение, объясняющее влияние pH на катализ, которое согласуется с данными опыта.

Москва

Поступила
14. I. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Богданов и Н. Н. Петин, Журн. общ. химии, 12, 596, 1942; Г. А. Богданов, Журн. физ. химии, 24, 1450, 1950; Г. А. Богданов, Журн. физ. химии, 25, 333, 1951.
2. Н. И. Кобозев, Труды III физико-химической конференции, 1930, стр. 124.
3. Г. А. Богданов, Журн. физ. хим., 21, 439, 1947.
4. Е. И. Шпитальский, Журн. Русск. физ. хим. о-ва, часть хим. 42, 1085, 1910
5. Холден, Энзимы, 1934, там же дана многочисленная литература.

ХРОНИКА

АКАДЕМИК НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ БЕКЕТОВ
(1826 — 1911)

К 125-летию со дня рождения

Н. Е. Хомутов

В текущем году исполнилось 125 лет со дня рождения выдающегося русского химика, академика Николая Николаевича Бекетова, одного из основоположников современной физической химии.

Физическая химия как наука возникла в результате работ гениального русского ученого М. В. Ломоносова. Следующий большой шаг в развитии физической химии как науки и в организации ее преподавания был сделан Н. Н. Бекетовым.

Н. Н. Бекетов открыл важнейший закон в химии — закон действующих масс, выдвинул и экспериментально обосновал ряд положений, имеющих принципиальное значение для развития термохимии, химической термодинамики, химической кинетики и электрохимии.

Н. Н. Бекетов заложил научные основы важной отрасли металлургии — алюмотермии.

Н. Н. Бекетов явился инициатором и организатором преподавания физической химии и подготовки специалистов физико-химиков в России. Спустя 20 лет после начала преподавания физической химии в России (1864 г.) было организовано преподавание физической химии в Западной Европе, в Лейпциге (1887 г.), В. Оствальдом, учившимся и жившим ранее в России и заимствовавшим русский опыт в этой области.

Научная деятельность Н. Н. Бекетова как продолжателя идей М. В. Ломоносова развернулась под непосредственным влиянием великих открытий в химии: периодического закона, открытого Д. И. Менделеевым в 1869 г., и теории строения органических соединений, созданной А. М. Бутлеровым в 1861 г. Благодаря работам М. В. Ломоносова, Н. Н. Бекетова, Д. И. Менделеева Россия по праву рассматривается как родина физической химии.

Н. Н. Бекетов родился в с. Алферьевка Пензенской губ. 14/I 1826 г. в семье разорившегося морского офицера; учился сначала в Петербургском, затем в Казанском университете, который окончил в 1849 г.; во время ученья в Казанском университете познакомился и подружился с А. М. Бутлеровым, который был его однокурсником. Большое влияние на формирование научных взглядов Н. Н. Бекетова оказал Н. Н. Зинин, преподававший органическую химию в Казанском университете до 1847 г. По окончании университета Н. Н. Бекетов работал под руководством Н. Н. Зинина в Медико-хирургической академии; в 1853 г. он защитил магистерскую диссертацию.

С 1855 по 1877 г. Н. Н. Бекетов работал в Харьковском университете сначала в качестве адъюнкта, а в 1859 г. был избран профессором. Начиная с 1860 г. Н. Н. Бекетов читает курс «Отношение физических и химических явлений между собой», а с 1865 г.— курс физической химии.

По инициативе и при непосредственном руководящем участии Н. Н. Бекетова в Харьковском университете впервые в мире в 1864 году было организовано физико-химическое отделение. Учебный план отделения включал в себя, наряду с лекционными курсами по различным разделам физической химии, также впервые поставленный лабораторный практикум по физической химии.

Во время работы в Харьковском университете Н. Н. Бекетов организовал Физико-химическую лабораторию и развернул большую научную и общественную деятельность. В 1865 г. он защитил докторскую диссертацию на тему: «Исследование над явлением вытеснения одних элементов другими». По инициативе Н. Н. Бекетова в Харькове в 1872 г. было создано Общество физико-химических наук, которое с этого же года начало издавать свой журнал «Труды Общества физико-химических наук при Харьковском университете».

В 1877 г. Н. Н. Бекетов избирается чл.-корр. Академии Наук. В 1879 г. Н. Н. Бекетову за исследования окисей щелочных металлов присуждается премия им. М. В. Ломоносова.

В 1886 г. Н. Н. Бекетов был избран действительным членом Академии Наук и в том же году переехал в Петербург, где начал работу в химической лаборатории

Академии; одновременно в Петербурге он занимался и педагогической деятельностью, преподавал химию на Высших женских курсах. Даже в престарелом возрасте, Н. Н. Бекетов непрерывно занимался научной работой. Умер Н. Н. Бекетов 13 декабря 1911 г.

Начало научной деятельности Н. Н. Бекетова, проходившее под руководством Н. Н. Зинина, относится к области органической химии. Под руководством Н. Н. Зинина Н. Н. Бекетов синтезировал бензуреид и ацетуреид. Под руководством Н. Н. Зинина была выполнена магистерская диссертация на тему: «О некоторых новых случаях химического сочетания и общие замечания об этих явлениях», которую Н. Н. Бекетов защитил 17 мая 1853 г. Магистерская диссертация посвящена изучению механизма образования сложных эфиров.

Важнейшей научной заслугой Н. Н. Бекетова является установление закона действующих масс, который был им сформулирован в докторской диссертации, носящей название «Исследование над явлениями вытеснения одних элементов другими», опубликованной в 1865 г. Опытный материал, послуживший основой для установления закона действующих масс, был получен в период 1859—1865 гг. Этот опытный материал относился к изучению вытеснения металлов водородом из растворов их солей в воде. На основе полученных результатов Н. Н. Бекетов пришел к выводу, что химическое действие газа пропорционально давлению или массе газа и зависит от концентрации соли в растворе.

В этой же работе Н. Н. Бекетов открыл явление обратимости химических реакций. Он установил, что реакции взаимодействия водорода с растворами солей металлов в зависимости от давления газа могут идти либо в сторону вытеснения водородом металла, либо в обратном направлении.

В дальнейших работах Н. Н. Бекетов еще более убедительно обосновал закон действующих масс экспериментально, причем показал, что водород под давлением может восстанавливать щелочные металлы из их окисей, в том числе такие, как натрий, калий, цезий.

Основные исследования Н. Н. Бекетова, так же как и докторская диссертация, посвящены выяснению природы химического сродства.

Работы Н. Н. Бекетова показывают, что он ясно понимал ограниченность принципа Бертло. Он указал, что тепловой эффект может быть мерой сродства лишь при абсолютном нуле (—273°).

В результате своих исследований Н. Н. Бекетов приходит к выводу, что величина химического сродства складывается из двух частей: одной части, обусловленной внешними физическими условиями (температура, концентрация), и другой части, обусловленной индивидуальными особенностями веществ. Влияние индивидуальных особенностей веществ на величину химического сродства он относил на счет различия масс частиц и величин взаимных расстояний между частицами. В то же время он ясно понимал, что этими факторами природа химического сродства не исчерпывается полностью. Н. Н. Бекетов установил, что наиболее прочными соединениями являются те, которые имеют наименьшие межатомные расстояния. Далее, он нашел, что наиболее прочные соединения возникают из элементов, имеющих отношения эквивалентных весов, близкое к единице.

Для сопоставления величин химического сродства различных элементов, Н. Н. Бекетов наметил правильный путь — изучение взаимного вытеснения одних элементов другими из их соединений. Этот метод измерения химического сродства остался важнейшим методом и в настоящее время.

Результаты работы Н. Н. Бекетова по вытеснению одних металлов другими в дальнейшем послужили основой при расположении металлов в ряду напряжений. Используя свои теоретические воззрения, Н. Н. Бекетов разработал способ получения щелочных металлов вытеснением их водородом из окислов, а также восстановлением окислов при помощи окиси углерода.

Н. Н. Бекетов на примере получения Ва и К вытеснением их алюминием из окислов, открыл алюмотермический метод получения металлов, который широко используется современной техникой.

Н. Н. Бекетов систематически занимался термохимией, изучал главным образом теплоты реакций с участием соединений элементов I и II групп.

Большое научное значение имеет работа Н. Н. Бекетова по электрохимическому синтезу муравьиной кислоты из угольной кислоты (1868 г.). Работа была поставлена с целью выяснения механизма фотохимической ассимиляции углекислоты растениями. Н. Н. Бекетов предполагал, что в результате поглощения света в растительных клетках возникает электрический ток, который производит восстановление угольной кислоты в муравьиную. Если это предположение верно, то следовало ожидать, что эту реакцию можно осуществить электрохимически.

Действительно, в результате проведения электролиза двууглекислого натрия в электролизере с диафрагмой, с применением платиновых электродов Н. Н. Бекетову удалось выделить из катодной жидкости муравьиную кислоту. Этот синтез имел большое значение, так как он устанавливал мостик между веществами органического и неорганического происхождения и был осуществлен с целью выяснения механизма ассимиляции угекислоты растениями — процесса, лежащего в основе жизнедеятельности растений.

Н. Н. Бекетов опубликовал свыше 110 научных сообщений, посвященных различным вопросам химии.

Библиографический список работ Н. Н. Бекетова приведен в статье И. П. Осипова [1].

Исследования Н. Н. Бекетова направлены на выяснение вопросов первостепенной теоретической и практической важности — таких, как природа химического сродства, природа химической связи, причины радиоактивного распада атомов и др.

Отмечая юбилейную дату, советская научная общественность высоко оценивает научные заслуги Н. Н. Бекетова и с большим удовлетворением отмечает, что идеи, выдвинутые Н. Н. Бекетовым, глубоко проникли в различные разделы физической химии и плодотворно служат бурному развитию этой науки в нашей стране.

ТРУДЫ Н. Н. БЕКЕТОВА

1. «В память пятидесятилетия научной деятельности Н. Н. Бекетова». Харьков, 1904. Сборник работ Н. Н. Бекетова. Список трудов.
2. Речи химика 1862—1903 гг., СПб, 1908.
3. Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими, Харьков, 1865.
4. Динамическая сторона химических явлений, Харьков, 1866.
5. О некоторых новых случаях химического сочетания и общие замечания об этих явлениях, СПб, 1853.
6. Основные начала термохимии, Москва, 1890.
7. Химическая энергия в природе, 1894.
8. Избирательное химическое сродство, СПб, 1888.

Поступила
11.II.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Осипов, Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, 45, 383, 1913.
2. В. Тимофеев, Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, 45, 405, 1913.
3. В. В. Курилов, Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, 45, 430, 1913.
4. Н. А. Чернай, Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, 45, 423, 1913.
5. С. Н. Кузьменко, Успехи химии, 17, 132, 1948.
6. Е. С. Хотинский, Академик Николай Николаевич Бекетов, Харьковское книжно-газетное изд-во, 1950.
7. А. Ф. Капустинский, Очерк по истории неорганической и физической химии в России, Москва — Ленинград, 1949.

ИСПРАВЛЕНИЯ К ЖУРНАЛУ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ 26, № 1, 1952

Стр. 47. Напечатано	*Должно быть*
Поступила 5. XI. 1951	Поступила 5. XI. 1950

Стр. 117. В первой строке снизу читать: H_3O^+
Во второй строке снизу читать: При переходе в протон

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИФФУЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. В. Хорошин и М. И. Темкин

Эта статья использует терминологию и результаты предыдущей статьи авторов [1]. Мы будем применять следующие обозначения. Термопару

$$\underbrace{A|B}_{T},\quad \underbrace{B|A}_{T'},$$

где $T' > T$, будем обозначать так же просто, как термопару $A|B$, причем термоэлектродвижущая сила ε считается положительной, если при замыкании термопары ток идет самопроизвольно в холодной границе от A к B. При записи гальванических термопар всегда электрод будет предшествовать раствору (т. е. A — электрод, B — раствор). Имея в виду электрохимические приложения, тепловые эффекты будем рассчитывать на 1 фарадей (96 500 кулонов) электричества. Теплота Пельтье π для границы $A|B$ положительна, если тепло выделяется при токе, идущем от A к B.

Измерения термоэлектродвижущих сил гальванических термопар проводились рядом авторов [2—6]. Однако количество имеющихся данных, особенно по электродам первого рода, весьма невелико.

Ниже излагаются результаты наших измерений начальных термоэлектродвижущих сил ряда гальванических термопар. Эти результаты, а также имеющиеся в литературе данные, при помощи теории, развитой в предыдущей статье [1], используются для вычисления коэффициентов Соре электролитов и величин, названных ранее [1] энтропиями движущихся ионов.

Измерения начальных термоэлектродвижущих сил

Установка и измерительная ячейка

Прибор, применявшийся для измерения начальных термоэлектродвижущих сил, изображен на рисунке. Соединительная трубка *1*, сделанная из манометрического капилляра с отверстием 2 мм, соединяет обе половины ячейки. В шлифы, находящиеся на крышке *3*, вставлены электроды *2* и укороченные термометры *4* с ценой деления 0,1° С.

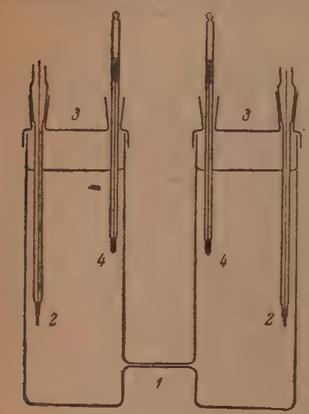
Измерения проводились в термостате. Термостат состоял из двух отделений, изолированных друг от друга перегородкой из плексигласа. Перегородка имела посредине вырез, позволяющий вставлять прибор в термостат, не прибегая к разборке термостата. После установки прибора вставлялась заслонка, входящая в пазы перегородки. В этом положении закрывался вырез в перегородке, и половины термостата, наполненные водой, изолировались друг от друга. Плохая теплопроводность плексигласа позволяла поддерживать 35°С в одной половине термостата и 15° С в другой. Чтобы поддерживать 15°С, в термостат помещался медный змеевик, охлаждаемый изнутри водопроводной водой. В термостате находились толуоловые терморегуляторы, термометры с ценой деления 0,1°С, электронагреватель и мешалки. Электродвижущая сила измерялась компенсационным методом при помощи отечественного потенциометра типа П. П. с ценой деления шкалы реохорда 0,05 mV.

Термоэлектродвижущая сила гальванических термопар по порядку величины равна 1 mV/град., а измерения температуры раствора проводились с точностью ±0,05°; таким образом, точность электрических измерений находилась в соответствии с точностью измерения температуры. Потенциометр типа П. П. рассчитан на измерения термоэлектродвижущих сил металлических термопар, где явления поляризации не имеют места. В случае измерений с гальваническими термопарами, существенно

уменьшение силы тока при процессе измерения. По этим соображениям малочувствительный стрелочный гальванометр потенциометра был заменен значительно более чувствительным высокоомным зеркальным гальванометром следующей характеристики: чувствительность 1 мм / м $=0{,}46 \cdot 10^{-9}$ А, $R_{\text{вн}} = 2260$ ом. Отсчеты производилось при помощи зрительной трубы.

Подготовка прибора и приготовление раствора

Серебряные и хлорсеребряные электроды готовились по методу Яна [7]. Потенциалы электродов обычно несколько отличались друг от друга. Разность потенциалов между электродами при отсутствии разности температур обозначим E_0. Для того чтобы свести E_0 к минимуму, обращалось внимание на то, чтобы электроды при электролизе находились в одинаковых условиях.



Измерительная ячейка

По окончании электролиза электроды в течение двух суток вымачивались в дважды перегнанной воде и сохранялись замкнутыми накоротко в слабом растворе электролита, с которым в дальнейшем производились измерения. Все эти меры способствовали уменьшению E_0, но не устраняли ее полностью. В дальнейшем при вычислениях вводилась соответствующая поправка.

Проведение опыта

Заполненный раствором прибор помещался в термостат и после установления потенциалов электродов производилось измерение E_0. Температура в двух отделениях термостата в течение примерно 30 мин. доводилась до нужной величины (35 и 15° С). Измерение термоэлектродвижущей силы производилось после установления постоянной температуры раствора. Температура раствора примерно на 0,5° отличалась от температуры соответствующего отделения термостата. После выполнения измерения вновь уравнивалась температура растворов у обоих электродов и производилось повторное измерение E_0.

В опытах проверялась возможность искажения величины начальной термоэлектродвижущей силы эффектом Соре. Для этой цели раствор перед измерением перемешивался. Перемешивание перед измерением не влияло на величину измеряемой электродвижущей силы. Это показывает, что за время опыта эффект Соре не проходил в заметной степени.

Таблица 1

Начальные термоэлектродвижущие силы гальванических цепей типа

$$\underbrace{\text{Ag} \mid \text{Ag}X(\text{aq})}_{t}, \quad \underbrace{\text{Ag}X(\text{aq}) \mid \text{Ag}}_{t'}$$

Электролит	t' °C	t °C	$t'-t$ °C	E измер. mV	E_0 mV	E исправ. mV	ε_{in} mV/град.
0,01 m $AgNO_3$	34,47	15,21	19,26	—12,07	0,07	—12,14	—0,63
0,1 m $AgNO_3$	34,35	15,08	19,27	— 8,83	—0,06	— 8,77	—0,46
1 m $AgNO_3$	34,56	15,30	19,26	— 5,61	—0,25	— 5,36	—0,28
0,005 m Ag_2SO_4	34,50	15,26	19,24	—14,80	0,05	—14,85	—0,78
0,01 m AgF	34,95	15,35	19,60	—11,83	—0,40	—11,43	—0,58
0,1 m AgF	34,65	15,10	19,55	— 9,70	—1,30	— 8,40	—0,43
0,01 m CH_3COOAg . . .	34,40	15,00	19,40	—12,07	—0,36	—11,71	—0,60
0,01 m $AgNO_3$ + + 0,01 m HNO_3	34,60	15,27	19,33	—16,34	0,70	—17,04	—0,88
0,01 m $AgNO_3$ + + 0,1 m HNO_3	34,60	15,25	19,35	—17,90	—0,34	—17,56	—0,91
0,1 m $AgNO_3$ + + 0,1 m HNO_3	34,40	14,70	19,70	—12,60	—0,15	—12,45	—0,63

Результаты измерений приведены в табл. 1, 2 и 3. Величины E в этих таблицах представляют непосредственно измеренные электродвижущие силы; величины ε являются частными от деления E, исправленной учетом E_0, на разность температур электродов $t' - t$.

Таблица 2

Начальные термоэлектродвижущие силы гальванических цепей типа

$\underbrace{Ag, AgCl \mid XCl(aq)}_{t}, \quad \underbrace{XCl(aq) \mid AgCl, Ag}_{t'}$

Электролит	t' °C	t °C	$t'-t$ °C	E измер. mV	E_0 mV	E исправ. mV	ε_{in} mV/град.
0,01 *m* KCl	35,43	15,13	20,30	13,48	—0,10	13,58	0,67
0,1 *m* KCl	37,98	17,43	20,55	9,00	—0,30	9,30	0,45
1 *m* KCl	37,50	15,00	22,50	6,97	—0,22	7,20	0,32
0,01 *m* HCl	34,50	15,30	19,20	5,55	—0,25	5,80	0,30
0,1 *m* HCl	34,55	15,35	19,20	0,20	—1,70	1,90	0,10
1 *m* HCl	34,50	15,00	19,50	—1,76	—1,05	—0,71	—0,04
0,01 *m* NH_4Cl	34,40	15,30	19,10	12,95	—0,08	13,03	0,68
0,1 *m* NH_4Cl	34,50	15,20	19,30	8,90	—0,43	9,33	0,48
1 *m* NH_4Cl	34,50	15,30	19,20	6,00	—0,45	6,45	0,34
0,01 *m* LiCl	34,50	15,40	19,10	13,34	—0,28	13,62	0,71
0,1 *m* LiCl	34,75	15,30	19,45	9,26	—0,30	9,56	0,49
1 *m* LiCl	34,60	15,30	19,30	6,94	—0,08	7,02	0,36

Таблица 3

Начальные термоэлектродвижущие силы гальванических цепей типа

$\underbrace{\text{Pt, хинон, гидрохинон} \mid HX}_{t'}, \quad \underbrace{HX \mid \text{хинон, гидрохинон, Pt}}_{t}$

Электролит	t' °C	t °C	$t'-t$ °C	E измер. mV	E_0 mV	E исправ. mV	ε_{in} mV/град.
0,1 *m* HCl	34,65	15,30	19,35	— 7,50	1,15	— 8,65	—0,45
0,1 *m* HNO_3	34,80	15,10	19,70	— 8,70	0	— 8,70	—0,44
0,05 *m* H_2SO_4	34,40	16,40	18,00	— 8,63	0,40	— 9,03	—0,50
0,1 *m* HBr	34,50	15,70	18,80	— 9,20	—0,50	— 8,70	—0,46
0,1 *m* $HClO_4$	34,60	16,30	18,30	— 8,25	0,35	— 8,60	—0,47
0,01 *m* HCl + 0,01 *m* KCl	35,00	16,65	18,35	—10,90	—0,25	—10,65	—0,58
0,01 *m* HCl + 0,1 *m* KCl	35,00	16,50	18,50	— 7,30	0,10	— 7,40	—0,40

Стационарные термоэлектродвижущие силы, коэффициенты Соре электролитов и энтропии движущихся ионов

Ланге и Гессе [8], осуществившие измерения теплот Пельтье для границы Ag, AgCl | XCl(aq), где X = Li, K, H, при 25° С, использовали свои результаты для проверки применимости I уравнения Томсона к гальваническим термопарам. При этом, однако, они не располагали значениями термоэлектродвижущих сил для соответствующих термопар и использовали данные Ричардса для термопар Hg, Hg_2Cl_2 | X Cl (aq).

Данные, полученные в этой работе для ε_{in} с электродом Ag, AgCl, в сочетании с данными Ланге и Гессе по величинам π для того же электрода, позволяют осуществить прямую проверку применимости I уравнения Томсона к гальваническим термопарам. В табл. 4 приведены величины π,

полученные экстраполяцией данных Ланге и Гессе к нулевой плотности тока, вычисленные из них по 1 уравнению Томсона значения ε_{in} и непосредственно измеренные величины.

Таблица 4

Проверка применимости 1 уравнения Томсона к гальваническим термопарам

Электролит	π ккал.	ε_{in} mV/град. вычислен.	ε_{in} mV/град. опытн.
0,1 *m* KCl	2,97	0,43	0,45
0,1 *m* LiCl	3,38	0,49	0,49
0,1 *m* HCl	0,72	0,10	0,10

Хорошее согласие вычисленных и измеренных величин доказывает справедливость уравнения Томсона.

Для вычисления стационарных термоэлектродвижущих сил по начальным термоэлектродвижущим силам нужно знать коэффициенты Соре электролитов. К сожалению, литературные данные по коэффициентам Соре электролитов противоречивы.

Так, например, для NaCl имеются следующие значения коэффициента Соре: $K = 0{,}67 \cdot 10^{-3}$ (Соре [9]), $K = 1{,}23 \cdot 10^{-3}$ (Аррениус [10]), $K = 0{,}14 \cdot 10^{-3}$ (Чипман [11]), $K = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ (Таннер [12]), $K = 5{,}4 \cdot 10^{-3}$ (Гиби и Вирц [13]). Все величины, кроме последней, были определены статическим методом, т. е. измерением, после установления стационарного состояния, концентраций соли в двух концах трубки, из которых верхний находился при более высокой, а нижний — при более низкой температуре.

Гиби и Вирц вычисляли K из результатов опытов, в которых осуществлялось изменение концентрации раствора за счет совместного действия термодиффузии и конвекции в приборе типа, предложенного Клузиусом и Дикелем [14], при помощи теории, данной Дебаем [15].

Резкие расхождения в данных, полученных статическим методом, могут быть объяснены тем, что в измерениях этим методом не полностью было устранено возмущающее влияние конвекции. В опытах по измерению коэффициентов Соре по необходимости применялись термостаты, поэтому должны были сказываться явления конвекции, вызванные работой терморегуляторов. Очевидно, что этот эффект должен быть различен у разных авторов в зависимости от геометрических характеристик прибора, типа терморегулятора и т. д. Таким образом, делается понятным источник расхождения в данных.

На основании сказанного, можно предполагать, что коэффициенты Соре, измеренные статическим методом, должны быть в той или иной степени меньше истинных значений.

Коэффициенты Соре, вычисленные из данных по клузиусовскому концентрированию соли при помощи теории Дебая, также ненадежны. Эти величины резко зависят от ширины щели между горячей и холодной стенкой — ширина щели входит в уравнения для вычисления K в четвертой степени, так что небольшая ошибка в ширине щели (которую трудно измерить точно и трудно иметь точно постоянной во всем приборе) сильно сказывается на величине K. Кроме того, теория Дебая сильно упрощена — при вычислении интенсивности конвекции учитывается лишь изменение плотности раствора, вызванное изменением температуры, и не учитывается изменение плотности, вызванное изменением концентрации. Так как соль концентрируется в холодной части раствора, конвекция этим усиливается.

Благодаря тому что теория Дебая недооценивает интенсивность конвекции, ее применение должно приводить к преувеличенным коэффициентам Соре. Поэтому можно предполагать, что значения коэффициентов Соре, полученные Гиби и Вирцом, выше истинных.

Отметим еще, что ни статическая методика, ни методика Гиби и Вирца не пригодны для случая, когда коэффициент Соре отрицателен, т. е. когда электролит концентрируется в горячей части раствора, так как в этом случае изменение плотности, обусловленное изменением концентрации, по знаку противоположно изменению плотности, вызванному тепловым расширением, так что сколько-нибудь значительный эффект изменения концентрации не может наблюдаться.

Принято считать, что коэффициенты Соре всегда положительны или равны нулю. В действительности для такого вывода, учитывая вышесказанное, нет оснований. Напротив, можно предполагать, что для некоторых солей эффект Соре отрицателен.

Так, например, согласно данным Таннера [12] для LiCl $K = 0$. Далее, Таннер получил следующие значения $K \cdot 10^3$ (все приведенные величины относятся к интервалу температур 25—39° С в $2N$ растворах) KCl : 1,3; KJ : 1,0; NaCl : 1,8; NaJ : 1,2. Таким образом, K для иодидов меньше, чем для хлоридов, и если для LiCl $K = 0$, то для LiJ K должен быть отрицателен.

Для LiCl ряд исследователей получил K, равный нулю или близкий к нулю: $K = 0{,}1 \cdot 10^{-3}$ (Соре [9]), $K = 0{,}03 \cdot 10^{-3}$ (Чипман [11]), $K = 0$ (Таннер [12]), $K < 0{,}1 \cdot 10^{-3}$ (Гиби и Вирц [13]).

Очевидно, что обсужденные выше источники ошибок при определениях K не могут привести к нулевому результату, если в действительности K существенно больше нуля. Особенно показательно нулевое значение Гиби и Вирца, поскольку их данные, вообще говоря, выше истинных. В то же время тот факт, что некоторые исследователи наблюдали слабый положительный эффект с LiCl, а также другие соображения, указывают на то, что коэффициент Соре для LiCl не может быть существенно меньше нуля. Поэтому мы примем в качестве основы для дальнейших расчетов значение $K = 0$ для LiCl.

Таким образом, мы получаем значение стационарной термоэлектродвижущей силы для электрода Ag, AgCl | Cl^-; поскольку для LiCl $K = 0$ m для термопары Ag, AgCl | LiCl (aq), $\varepsilon_{in} = \varepsilon_s$.

Отсюда мы получаем величину стандартной энтропии движущегося иона хлора $\overline{\overline{S}}{}^\circ_{Cl^-}$. При этом и последующих расчетах, учитывая приближенный характер опытных данных, для упрощения мы будем считать растворы идеальными. Так как для $1\,m$ растворов такое упрощение может привести к ошибкам, мы будем использовать только данные, относящиеся к $0{,}01\,m$ и $0{,}1\,m$ растворам.

Мы получили для термопары Ag, AgCl | $0{,}01\,m$ LiCl $\varepsilon_{in} = \varepsilon_s = 0{,}71$ mV/град., отсюда $\varepsilon_s^\circ = 0{,}71 - 0{,}40 = 0{,}31$ mV / град. Для термопары Ag, AgCl | $0{,}1\,m$ LiCl $\varepsilon_{in} = \varepsilon_s = 0{,}49$ mV / град., отсюда $\varepsilon_s^\circ = 0{,}49 - 0{,}20 = 0{,}29$ mV / град.

Средняя величина для Ag, AgCl | Cl^-: $\varepsilon_s^\circ = 0{,}30$ mV / град. (для 25° С). Отсюда, по уравнению (26) предыдущей статьи (см. [1]), $\Delta\overline{\overline{S}}{}^\circ = -6{,}9$ кал / град.

Реакция на электроде Ag, AgCl | Cl^- записывается следующим образом:

$$Ag + Cl^- = AgCl + e^- \text{ (в Ag)},$$

отсюда

$$\Delta\overline{\overline{S}}{}^\circ = S^\circ_{AgCl} + \overline{\overline{S}}_{e^-} - S^\circ_{Ag} - \overline{\overline{S}}{}^\circ_{Cl^-}.$$

По данным Келли [16], $S^\circ_{AgCl} = 23{,}0 \frac{\text{кал}}{\text{град}}$, $S^\circ_{Ag} = 10{,}2 \frac{\text{кал}}{\text{град}}$; S_{e^-} имеет то же значение, что и для электрона в меди, так как для термопары Ag | Cu $\varepsilon = 0$ [17]. Таким образом, на основании предыдущих результатов [1] $\overline{S}_{e^-} = 0{,}05$ кал / град. Мы получаем $\overline{\overline{S}}{}^\circ_{Cl^-} = 19{,}6$ кал / град.

Аналогичный расчет может быть проведен на основе данных Ричардса [2]. Он получил для термопары Hg, Hg_2Cl_2 | LiCl (c) при $c = 0{,}01$ моль / л $\varepsilon_{in} = 1{,}00$ mV / град. и при $c = 0{,}1$ моль / л $\varepsilon_{in} = 0{,}83$ mV / град. (при средней температуре 15° С). Отсюда, считая $c = m$, получаем $\varepsilon_s^\circ = 0{,}60$ mV / град. и $\varepsilon_s^\circ = 0{,}63$ mV / град., в среднем $\varepsilon_s^\circ = 0{,}62$ mV / град., что дает $\Delta\overline{\overline{S}}{}^\circ = -14{,}2$ кал / град. Эта величина относится к 15° С, но мы пренебрежем ее изменением с температурой и будем считать ее относящейся к 25° С.

Для электродной реакции

$$Hg + Cl^- = \frac{1}{2} Hg_2Cl_2 + e^- \text{ (в Hg)}$$

имеем

$$\Delta\overline{\overline{S}}^{\circ} = \frac{1}{2} S^{\circ}_{Hg_2Cl_2} + \overline{\overline{S}}_{e^-} - S^{\circ}_{Hg} - \overline{\overline{S}}^{\circ}_{Cl^-}.$$

Так как для термопары Hg | Pt $\varepsilon = 0$, $\overline{\overline{S}}_{e^-}$ имеет то же значение, что и для Pt, т. е. (см. [1]) $\overline{\overline{S}}_{e^-} = 0{,}1$ кал / град.

Принимая по Келли [16], $^1/_2 S^{\circ}_{Hg_2Cl_2} = 23{,}5$ кал / град. и $S^{\circ}_{Hg} = 18{,}5$ кал / град., получаем $\overline{\overline{S}}^{\circ}_{Cl^-} = 19{,}3$ кал / град. Эта величина совпадает с полученной выше в пределах точности значений энтропий, использованных при расчете. Для дальнейших расчетов мы примем среднее значение $\overline{\overline{S}}^{\circ}_{Cl^-} = 19{,}5$ кал / град.

Значения ε_{in} для термопар вида Ag, AgCl | *X*Cl могут быть использованы для вычисления коэффициентов Соре хлоридов, поскольку известно значение ε_s.

Из полученных ранее уравнений (см. [1]) находим для хлоридов типа NaCl

$$K = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{in}) F}{2RTt_+}, \qquad (1)$$

и для хлоридов типа $MgCl_2$

$$K = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{in}) 2F}{3RTt_+} \qquad (2)$$

(t_+ — число переноса катиона).

При помощи этих уравнений, принимая для ε_s значение ε_{in}, полученное с LiCl в качестве электролита, рассчитаны величины, приведенные в табл. 5 и 6.

Таблица 5

Коэффициенты Соре электролитов для средней температуры 25° С, вычисленные по данным табл. 2

Электролит	ε_{in} mV/град 0,01 *m*	ε_{in} mV/град. 0,1 *m*	t_+ 0,01 *m*	t_+ 0,1 *m*	$K \cdot 10^3$ 0,01 *m*	$K \cdot 10^3$ 0,1 *m*	$K \cdot 10^3$ среднее
LiCl	0,71	0,49	—	—	0	0	0
KCl	0,67	0,45	0,490	0,490	1,6	1,6	1,6
HCl	0,30	0,10	0,852	0,831	9,6	9,4	9,5
NH_4Cl	0,68	0,48	0,491	0,491	1,2	0,4	0,8

Величина *K* для $CdCl_2$ является условной, так как этот электролит не полностью диссоциирован, в дальнейших расчетах она не используется. Исходя из полученных значений *K* для хлоридов и вышеприведенного значения $\overline{\overline{S}}^{\circ}_{Cl^-}$, вычисляем величины S°_{+} для различных катионов. Для этого находим вначале сумму $\nu_+ S^*_+ + \nu_- S^*_-$ по уравнению

$$\nu_+ S^*_+ + \nu_- S^*_- = (\nu_+ + \nu_-) RTK.$$

Таблица 6

Коэффициенты Соре электролитов, вычисленные из начальных термоэлектродвижущих сил гальванических термопар Hg, Hg_2Cl_2 | XCl(aq), при средней температуре 15° С, по данным Ричардса

Электролит	ε_{in} mV/град. 0,01 m	ε_{in} mV/град. 0,1 m	t_+ 0,01 m	t_+ 0,1 m	$K \cdot 10^3$ 0,01 m	$K \cdot 10^3$ 0,1 m	$K \cdot 10^3$ среднее
LiCl	1,00	0,83	—	—	0	0	0
NaCl	0,95	0,78	0,396	0,393	2,5	2,5	2,5
$MgCl_2$	0,96	0,76	0,385	0,352	2,8	5,3	4,1
$CaCl_2$	—	0,76	—	0,398	—	4,7	4,7
$SrCl_2$	0,92	0,74	0,412	0,400	5,2	6,0	5,6
$BaCl_2$	0,92	0,73	0,456	0,420	4,7	6,4	5,6
$ZnCl_2$	0,95	0,78	0,397	0,347	3,4	3,8	3,6
$CdCl_2$	0,97	0,82	0,430	0,430	1,9	0,62	1,3

Прибавляя к величине $\nu_+ S_+^* + \nu_- S_-^*$ сумму энтропий ионов $\nu_+ S_+^\circ + \nu_- S_-^\circ$, определяемую из термодинамических таблиц (Келли [16]), получаем сумму энтропий движущихся ионов для данного электролита, т. е. $\nu_+ \overline{\overline{S}}_+^\circ + \nu_- \overline{\overline{S}}_-^\circ$. Вычитая отсюда $\nu_- \overline{\overline{S}}_{Cl^-}^\circ$, получаем $\overline{\overline{S}}_+^\circ$. Результаты таких расчетов приведены в табл. 7.

Таблица 7

Энтропии движущихся катионов

Ион	Электролит, использован. для расчета	$K \cdot 10^3$	$\nu_+ S_+^* + \nu_- S_-^*$ кал/град.	$\nu_+ S_+^\circ + \nu_- S_-^\circ$ кал/град. (Келли)	$\overline{\overline{S}}_+^\circ$ кал/град.
H^+	HCl	9,5	11,2	13,5	5,2
Li^+	LiCl	0	0	18,1	— 1,4
Na^+	NaCl	2,5	2,9	27,4	10,8
K^+	KCl	1,6	1,9	37,6	20,0
NH_4^+	NH_4Cl	0,8	0,95	39,9	21,4
Mg^{++}	$MgCl_2$	4,1	7,1	—4,6	—36,5
Zn^{++}	$ZnCl_2$	3,6	6,2	0,9	—31,9
Ca^{++}	$CaCl_2$	4,7	8,1	15,4	—15,5
Sr^{++}	$SrCl_2$	5,6	5,6	19,5	— 9,9
Ba^{++}	$BaCl_2$	5,6	9,6	29,1	— 0,3

Данные по ε_{in} для хингидронного электрода позволяют вычислить значения коэффициента Соре для различных кислот, если он известен для одной из кислот, использованных при измерении ε_{in}. Точность такого расчета снижается тем обстоятельством, что число переноса иона H^+ велико.

В основу расчета мы положили найденное выше значение $K = 9{,}5 \cdot 10^{-3}$ для HCl.

Для хингидронного электрода с 0,1m HCl $\varepsilon_{in} = 0{,}45$ mV/град., отсюда $\varepsilon_s = -0{,}53$ mV/град. при концентрации H^+, равной 0,1 m. Эта величина ε_s является условной, так как она не учитывает возможной термодиффузии хинона и гидрохинона; однако это обстоятельство не может сказаться на последующих расчетах K для кислот, так как неизвестное слагаемое в ε_s, обусловленное термодиффузией хинона и гидрохинона, элиминируется.

Исходя из значения ε_s и значений ε_{in}, приведенных в табл. 3, получаем величины коэффициента Соре для кислот, приведенные в табл. 8.

Таблица 8

Коэффициенты Соре кислот для средней температуры 25° С, вычисленные по данным табл. 3

Электролит	ε_{in} mV/град. 0,1 m	t_-	$K \cdot 10^3$
HNO_3	—0,44	0,159	11,0
HBr	—0,46	0,183	7,5
$HClO_4$	—0,47	0,163	7,1

Константа диссоциации HSO_4^- равна $3 \cdot 10^{-2}$ [18]. Отсюда для $0{,}1N$ раствора H_2SO_4 получаем степень диссоциации иона HSO_4^-, равную 0,2. Поэтому наши уравнения, предполагающие полную диссоциацию, не применимы для вычисления коэффициента Соре H_2SO_4.

Величины табл. 8 совместно с ранее найденным значением $\overline{\overline{S}}^\circ_{H^+} = 5{,}2$ кал/град. дают возможность определить величины $\overline{\overline{S}}^\circ$ для соответствующих анионов. Результаты этого расчета даны в табл. 9.

Таблица 9

Энтропии движущихся анионов

Ион	Электролит, использован. для расчета	$K \cdot 10^3$	$\nu_+ s^*_+ + \nu_- s^*_-$ кал/град	$\nu_+ s^\circ_+ + \nu_- s^\circ_-$ кал/град. (Келли)	$\overline{\overline{S}}^\circ_-$ кал/град.
ClO_4^-	$HClO_4$	7,1	8,4	43,6	46,8
NO_3^-	HNO_3	11,0	13,0	35,0	42,8
Br^-	HBr	7,5	8,9	19,7	23,4

При анализе результатов, полученных при измерении ε_{in} для серебряного электрода, исходными для нас будут результаты, полученные в опытах со смесями $AgNO_3$ и HNO_3, так как они позволяют найти коэффициент Соре $AgNO_3$, поскольку коэффициент Соре HNO_3 известен (из измерений с хингидронным электродом).

Обозначим через ε'_{in} начальную термоэлектродвижущую силу, полученную со смесью $AgNO_3$ и HNO_3 в качестве электролита, а через ε_{in} — величину, полученную при той же концентрации $AgNO_3$, без добавления HNO_3. Согласно уравнению (11) предыдущей статьи (см. [1])

$$\varepsilon'_{in} = \frac{\partial \varphi_{eq}}{\partial T} - \frac{1}{FT}(t'_{H^+} Q^*_{H^+} + t'_{Ag^+} Q^*_{Ag^+} - t'_{NO_3^-} Q^*_{NO_3^-}),$$

$$\varepsilon_{in} = \frac{\partial \varphi_{eq}}{\partial T} - \frac{1}{FT}(t_{Ag^+} Q^*_{Ag^+} - t_{NO_3^-} Q^*_{NO_3^-});$$

здесь t'_{H^+} и т. д. — числа переноса ионов в смеси, а t_{Ag^+} и $t_{NO_3^-}$ — числа переноса ионов в растворе $AgNO_3$.

Из этих уравнений получаем

$$\varepsilon'_{in} - \varepsilon_{in} = -\frac{1}{FT}\left[(t'_{Ag^+} - t_{Ag^+})\,Q^*_{Ag^+} + t'_{H^+}Q^*_{H^+} - (t'_{NO_3^-} - t_{NO_3^-})\,Q^*_{NO_3^-}\right].$$

Учитывая, что

$$t'_{Ag^+} + t'_{H^+} + t'_{NO_3^-} = 1 \text{ и } t_{Ag^+} + t_{NO_3^-} = 1,$$

это уравнение можно заменить следующим:

$$\varepsilon'_{in} - \varepsilon_{in} = -\frac{1}{FT}\left[(t_{NO_3^-} - t'_{NO_3^-} - t'_{H^+})\,(Q^*_{Ag^+} + Q^*_{NO_3^-}) + t'_{H^+}(Q^*_{H^+} + Q^*_{NO_3^-})\right].$$

Из этого уравнения видно, что, зная $\varepsilon'_{in} - \varepsilon_{in}$, т. е. изменение начальной термоэлектродвижущей силы, происходящее при добавлении HNO_3, и коэффициент Соре для HNO_3, можно найти коэффициент Соре для $AgNO_3$.

Мы располагаем следующими данными:

1) $Ag\,|\,0{,}01\,m\,AgNO_3$; $\varepsilon_{in} = -0{,}63$ mV/град.
2) $Ag\,|\,0{,}01\,m\,AgNO_3 + 0{,}01\,m\,HNO_3$; $\varepsilon_{in} = -0{,}88$ mV/град.
3) $Ag\,|\,0{,}01\,m\,AgNO_3 + 0{,}1\,m\,HNO_3$; $\varepsilon_{in} = -0{,}91$ mV/град.
4) $Ag\,|\,0{,}1\,m\,AgNO_3$; $\varepsilon_{in} = -0{,}46$ mV/град.
5) $Ag\,|\,0{,}1\,m\,AgNO_3 + 0{,}1\,m\,HNO_3$; $\varepsilon_{in} = -0{,}63$ mV/град.

Для вычисления чисел переноса используем подвижность при бесконечном разведении для 25°C [19]; $U_{H^+} = 349{,}8$; $U_{Ag^+} = 61{,}92$; $U_{NO_3^-} = 71{,}44$. Для коэффициента Соре HNO_3 принимаем ранее найденную величину $11{,}0 \cdot 10^{-3}$.

Комбинируя величины ε_{in} 1) и 2), получаем коэффициент Соре $AgNO_3$ $K = 5{,}8 \cdot 10^{-3}$, величины 1) и 3) дают $K = 7{,}5 \cdot 10^{-3}$, величины 4) и 5) дают $K = 10{,}4 \cdot 10^{-3}$.

Таким образом, изложенный косвенный метод определения K приводит к расходящимся значениям. Мы примем среднее $K = 7{,}9 \cdot 10^{-3}$. Это значение, совместно с величинами $\varepsilon_{ni} = -0{,}63$ mV/град. для термопары $Ag\,|\,0{,}01\,m\,AgNO_3$ и $t_- = 0{,}535$ [19] дает $\varepsilon_s = 0{,}85$ mV/град. и $\varepsilon^\circ_s = -0{,}45$ mV/град. Величины $\varepsilon_{in} = -0{,}46$ mV/град. для термопары $Ag\,|\,0{,}1\,m\,AgNO_3$ и $t_- = 0{,}532$ [19] дают $\varepsilon_s = -0{,}68$ mV/град, $\varepsilon^\circ_s = 0{,}48$ mV/град. Принимаем среднее значение $\varepsilon^\circ_s = -0{,}46$ mV/град. в качестве стандартной величины для электрода $Ag\,|\,Ag^+$.

Отсюда для электродной реакции

$$Ag = Ag^+ + e^-,$$

$\Delta\overline{\overline{S}}^\circ = 10{,}6$ кал/град. Так как

$$\Delta\overline{\overline{S}}^\circ = \overline{\overline{S}}^\circ_{Ag^+} + S_{e^-} - S^\circ_{Ag},$$

используя значения $S^\circ_{Ag} = 10{,}2$ кал/град. и $S_{e^-} = -0{,}05$ кал/град., получаем $\overline{\overline{S}}^\circ_{Ag^+} = 20{,}8$ кал/град.

Величины $K = 7{,}9 \cdot 10^{-3}$ для $AgNO_3$ и $S^\circ_{Ag^+} + S^\circ_{NO_3^-} = 52{,}5$ кал/град. [16] дают $\overline{\overline{S}}^\circ_{Ag^+} + \overline{\overline{S}}^\circ_{NO_3^-} = 61{,}9$ кал/град. Вычитая величину $\overline{\overline{S}}^\circ_{Ag^+} = 20{,}8$ кал/град., получаем $\overline{\overline{S}}^\circ_{NO_3^-} = 41{,}1$ кал/град. Эта величина достаточно хорошо согласуется с найденной ранее по данным хингидронного электрода $\overline{\overline{S}}^\circ_{NO_3^-} = 42{,}8$ кал/град. Полученное согласие является подтверждением правильности принятой нами величины K для $AgNO_3$.

Имея значение ε_s° для электрода $Ag|Ag^+$, мы можем вычислить коэффициенты Соре солей серебра по величине ε_{in} для соответствующих термопар. Результаты вычисления даны в табл. 10.

Таблица 10

Коэффициенты Соре солей серебра для средней температуры 25° С

Электролит	ε_{in} mV/град. 0,01 m	ε_{in} mV/град. 0,1 m	t_- 0,01 m	t_- 0,1 m	$K\cdot10^3$ 0,01 m	$K\cdot10^3$ 0,1 m	$K\cdot10^3$ среднее
AgF	—0,58	—0,43	0,440	0,440	12,4	10,2	11,3
CH_3COOAg	—0,60	—	0,376	—	13,5	—	13,5
$^1/_2\ Ag_2SO_4$	—0,78	—	0,437	—	4,8	—	4,8

Эти результаты позволяют вычислить величины $\overline{\overline{S}}$ для анионов.

Из величины $K = 11{,}3\cdot10^{-3}$ для AgF получаем $S^*_{Ag^+} + S^*_{F^-} = 13{,}4$ кал/град., так как $S^\circ_{Ag^+} + S^\circ_{F^-} = 15{,}2$ кал/град. [16], то $\overline{\overline{S}}{}^\circ_{Ag^+} + \overline{\overline{S}}{}^\circ_{F^-} = 28{,}6$ кал/град. и, следовательно, $\overline{\overline{S}}{}^\circ_{F^-} = 7{,}8$ кал/град. Из величины $K = 4{,}8\cdot10^{-3}$ для Ag_2SO_4 получаем $2S^*_{Ag^+} + S^*_{SO_4^{--}} = 8{,}5$ кал/град., $2S^\circ_{Ag^+} + S^\circ_{SO_4^{--}} = 39{,}5$ кал/град. [16], отсюда $2\overline{\overline{S}}{}^\circ_{Ag^+} + \overline{\overline{S}}{}^\circ_{SO_4^{--}} = 48{,}0$ кал/град., следовательно, $\overline{\overline{S}}{}^\circ_{SO_4^{--}} = 6{,}4$ кал/град.

Сводка вычисленных выше величин энтропий движущихся ионов дана в табл. 11.

Для иона NO_3^- принята величина, являющаяся средней из вычисленных по данным для хингидронного электрода и серебряного электрода. Величина для иона SO_4^{--} не включена в таблицу по соображениям, изложенным ниже.

Для вычисления величин в табл. 11 было использовано только одно значение коэффициента Соре, взятое из прямых измерений, а именно $K = 0$ для LiCl. Поскольку значения $\overline{\overline{S}}{}^\circ$ для ионов дают возможность вычисления коэффициентов Соре, электролитов, мы можем провести сопоставление непосредственно измеренных коэффициентов Соре, по литературным данным, с вычисленными из данных табл. 11. Для примера приведем вычисление K для KNO_3.

Таблица 11

Энтропии движущихся ионов

Катион	H^+	Li^+	Na^+	Ag^+	K^+	NH_4^+	Mg^{++}	Zn^{++}	Ca^{++}	Sr^{++}	Ba^{++}
$\overline{\overline{S}}{}^\circ$ $\frac{\text{кал.}}{\text{град.}}$	5,2	—1,4	10,8	20,8	20,0	21,4	—36,3	—31,9	—15,5	—9,9	—0,3

Анион	F^-	Cl^-	Br^-	NO_3^-	ClO_4^-
$\overline{\overline{S}}{}^\circ$ $\frac{\text{кал.}}{\text{град.}}$	7,8	19,5	23,4	42,0	46,8

Мы имеем из табл. 11 $\overline{\overline{S}}{}^{\circ}_{K^+} + \overline{S}{}^{\circ}_{NO_3^-} = 20{,}0 + 42{,}0 = 62{,}0$ кал/град. $\overset{\circ}{S}_{K^+} + \overset{\circ}{S}_{NO_3^-} = 24{,}2 + 35{,}0 = 59{,}2$ кал/град. [16]. $\overset{*}{S}_{K^+} + \overset{*}{S}_{NO_3^-} = 62{,}0 - 59{,}2 = 2{,}8$ кал/град.

Отсюда

$$K = \frac{2{,}8}{2 \cdot R \cdot 298} = 2{,}4 \cdot 10^{-3}.$$

Таблица 12

Сопоставление коэффициентов Соре $K \cdot 10^3$, вычисленных из термоэлектродвижущих сил, с непосредственно измеренными

Электролит	Соре $t_{ср} = 50°$	Аррениус $t_{ср} = 47°$	Чипман $t_{ср} = 25°$	Таннер $t_{ср} = 33°$	Гиби и Вирц $t_{ср} = 55°$	Вычислено
LiCl	0,1 (2,2m)	—	0,03 (0,1m)	0 (1N)	0,1 (1m)	0
KCl	1,1 (2,2m)		0,17 (0,1m)	0,94 (1N)	6,3 (1m)	1,6
NaCl	0,67 (2,5m)	1,23 (1N)	0,14 (0,1m)	1,46 (1N)	5,5 (1m)	2,5
NH_4Cl	—	—	0 (0,1m)	0 (1N)	—	0,8
$MgCl_2$	—	—	0,19 (0,1m)	0	—	4,1
$CaCl_2$	—	—	—	0	2,5 (1m)	4,7
$SrCl_2$	—	—	—	2,0 (1N)		5,6
$BaCl_2$	—	3,1 (0,1N)	0,36 (0,1m)	3,2 (1N)	—	5,6
HCl	—	2,3 (1N)	2,1 (0,1m)	5,6 (1N)	—	9,5
HNO_3		2,9 (0,1N)	1,6 (0,1m)	—	—	10,3
$NaNO_3$		—	—	1,36 (1N)	—	3,2
KNO_3		1,6 (2N)	—	1,2 (1N)	— —	2,4
$AgNO_3$		—	0,51 (0,1m)	5,2 (1N)	—	8,7
NH_4NO_3		—	—	0,95 (4N)	—	1,7
HBr		—	3,1 (0,1m)	—	—	7,5
LiBr	—	—	—	—	1,3 (1m)	—2,0
NaBr		—	—	2,0 (1N)	—	0,42
KBr	—	—	—	1,3 (1N)	7,2 (1m)	—0,42

В табл. 12 приведены литературные данные по коэффициентам Соре* и вычисленные величины. Цифра в скобках при литературных данных указывает концентрацию электролита, вычисленные величины следует считать относящимися к области концентраций 0,01—0,1 N. Из величин Таннера приведены относящиеся к разности температур 14°, так как они охватывают большое число электролитов. Для немногих электролитов Таннер дает также значения K, полученные при разности температур 24°,

* Мы не смогли использовать данных Хирота [20], так как его работы известны нам лишь по рефератам.

эти величины опущены. Таннер определял, как правило, значения K для концентраций 1 N и более высоких. Мы приводим его данные для концентрации 1 N, опуская немногочисленные данные для более низких концентраций, для того чтобы величины были сравнимы друг с другом.

Данные таблицы позволяют сделать следующие выводы. В целом наблюдается соответствие между вычисленными и непосредственно измеренными коэффициентами Соре. Величины K, определенные статическим методом, меньше вычисленных, а величины, определенные методом Клузиуса (Гиби и Вирц), больше вычисленных, как и следовало ожидать на основании соображений, изложенных выше. В отдельных случаях имеют место расхождения, заставляющие предполагать недостаточную точность величин $\overline{\overline{S}}^\circ$, использованных для вычисления K (бромиды). Величина $\overline{\overline{S}}^\circ_{SO_4^{--}} = 6{,}4$ кал/град. приводит к отрицательным значениям K для ряда сульфатов (K_2SO_4, Na_2SO_4 и др.) в противоречии с результатами прямых измерений. Следует учесть, что величина $\overline{\overline{S}}^\circ_{SO_4^{--}}$ получена в результате расчета, состоящего из многих ступеней, при котором могло произойти накопление ошибок. Исходя из этого, величина $\overline{\overline{S}}^\circ$ для иона $SO_4^{=}$ не включена в табл. 11.

Величины $\overline{\overline{S}}^\circ$ характеризуют свойства отдельных ионов в водном растворе. Естественно сопоставить их с другим рядом величин, характеризующих ионы — кристаллографическими ионными радиусами r. Для этого заметим, что $\overline{\overline{S}}^\circ = S^* + S^\circ$, где S° — энтропия иона в водном растворе. Величина S° может быть представлена следующим образом:

$$S^\circ = S_g + \Delta S_h, \tag{3}$$

где S_g — энтропия газообразных ионов при концентрации 1 моль/л и ΔS_h – энтропия гидратации иона, т. е. изменение энтропии при переводе иона из газовой фазы в раствор при условии, что концентрации ионов в обеих фазах равны.

Отметим, что величина ΔS_h, рассматриваемая здесь, включает лишь эффект взаимодействия иона, погруженного в растворитель, с окружающими молекулами растворителя и не включает эффекта, обусловленного скачком потенциала на поверхности раствора. Таким образом, $\overline{\overline{S}}^\circ = S^* + S_g + \Delta S_h$.

Введем величину энтропии гидратации движущегося иона $\Delta\overline{\overline{S}}_h$ при помощи определения

$$\Delta\overline{\overline{S}}_h = \Delta S_h + S^*, \tag{4}$$

тогда

$$\Delta\overline{\overline{S}}_h = \overline{\overline{S}}^\circ - S_g. \tag{5}$$

Величина S_g может быть вычислена по известному уравнению Саккура и Тетроде.

Оба слагаемых, из которых состоит величина $\Delta\overline{\overline{S}}_h$, ΔS_h и S^*, полностью определяются взаимодействием иона с окружающими молекулами воды. В отличие от $\overline{\overline{S}}^\circ$, величина $\Delta\overline{\overline{S}}_h$ не может зависеть от массы иона. Поэтому именно для величин $\Delta\overline{\overline{S}}_h$ можно ожидать закономерной связи с

ионными радиусами. В табл. 13 приведены вычисленные значения S_g для 25° С*, значения ΔS_h, и ионных радиусов по Паулингу [21].

Таблица 13

Зависимость энтропий гидратации движущихся ионов от ионных радиусов

Ион	$\overline{\overline{S}}°$ кал/град.	S_g кал/град.	$\overline{\overline{S}}° - S_g = \Delta\overline{\overline{S}}_h$ кал/град.	r Å	$r \cdot \Delta\overline{\overline{S}}_h$
Li^+	—1,4	25,4	—26,8	0,60	—16,1
Na^+	10,8	28,9	—18,1	0,95	—17,2
Ag^+	20,8	33,6	—12,8	1,26	—16,1
K^+	20,0	30,5	—10,5	1,33	—14,0
				Средн.	—15,9
Mg^{++}	—36,7	29,1	—65,8	0,65	—42,8
Zn^{++}	—31,9	37,4	—69,3	0,74	—51,3
Ca^{++}	—15,5	30,6	—46,1	0,99	—45,6
Sr^{++}	— 9,9	32,9	—42,8	1,13	—48,3
Ba^{++}	— 0,3	34,3	—34,6	1,35	—46,7
				Средн.	—46,9
F^-	7,8	28,4	—20,6	1,36	—28,0
Cl^-	19,5	30,2	—10,7	1,81	—19,9
Br^-	23,4	32,6	— 9,2	1,95	—18,0
				Средн.	—21,3

Отметим, что, в то время как отдельные величины $\overline{\overline{S}}°$ как больше, так и меньше нуля, все величины $\Delta\overline{\overline{S}}_h$ отрицательны. В последнем столбце таблицы приведены произведения $r\Delta\overline{\overline{S}}_h$. Мы видим, что они почти постоянны для катионов данной валентности. Таким образом, устанавливается весьма простая зависимость

$$\Delta\overline{\overline{S}}_h = \frac{A}{r}, \qquad (6)$$

где A — постоянная для катионов данной валентности. $A = -15{,}9$ для одновалентных катионов, $A = -46{,}9$ для двухвалентных катионов.

В какой мере уравнение (6) применимо к анионам, судить трудно, так как возможно, что величина $\overline{\overline{S}}°$ для иона F^- недостаточно точна.

Существование эмпирической зависимости, выражаемой уравнением (6), является, по нашему мнению, дополнительным доказательством того, что величины $\overline{\overline{S}}°$, вычисленные выше, в основном правильны. В особенности

* Энтропия поступательного движения в кал/град. при 25°С и концентрации 1 моль/л выражается уравнением

$$S = 19{,}6 + \frac{3}{2} R \ln M,$$

где M — атомный вес.

Для всех ионов, приведенных в табл. 13, кроме Zn^{++}, слагаемое в энтропии, обусловленное электронным состоянием, равно нулю. Для Zn^{++} было принято значение слагаемого в энтропии, обусловленного электронным состоянием, равное соответствующей величине, вычисленной Келли [16] для изоэлектронного с ним атома Ni.

следует отметить совпадение величины константы A, вычисленной из $\overline{\overline{S}}$ для иона Ag^+ с величинами, вычисленными из $\overline{\overline{S}}^\circ$ для ионов щелочных металлов, поскольку величина $\overline{\overline{S}}^\circ$ для Ag^+ получена в результате сложного расчета, состоящего из многих ступеней.

Мы не пытаемся здесь теоретически интерпретировать зависимость $\Delta\overline{\overline{S}}_h$ от ионного радиуса. Можно надеяться, что эта зависимость в будущем поможет лучше понять природу энтропии переноса ионов. Укажем лишь, что аналогичные зависимости для энтропий ионов рассматривались А. Ф. Капустинским [22, 23] и Е. Н. Гапоном [24, 25].

Выводы

Проведено измерение начальных термоэлектродвижущих сил для серебряного, хлорсеребряного и хингидронного электродов с различными электролитами и смесями электролитов при различных концентрациях.

На основе результатов измерений ε_{in} подтверждена применимость 1 уравнения Томсона к гальваническим термопарам.

Исходя из полученных экспериментальных данных, а также используя литературные данные, вычислены стандартные значения энтропий движущихся ионов для ряда катионов и анионов.

Вычислены коэффициенты Соре ряда электролитов из термоэлектродвижущих сил и сравнены с результатами прямых измерений, имеющимися в литературе. Указаны вероятные источники расхождений в литературных данных по коэффициентам Соре. Установлено, что для ионов данной валентности энтропия гидратации движущихся ионов обратно пропорциональна кристаллографическому ионному радиусу.

Физико-химический
институт имени Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
17. II. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Темкин и А. В. Хорошин, Журн. физ. химии, 26, 500, 1952.
2. Th. Richards, Z. phys. Chem., 4, 129, 1889.
3. W. Nernst, Z. phys. Chem., 4, 129, 1889.
4. H. Berhardt, H. Crockford, Journ. Phys. Chem., 46, 473, 1942.
5. R. Burian, Z. Electroch., 37, 238, 1931.
6. H. J. V. Tyrrel, Trans. Farad. Soc., 45, 411, 1949.
7. H. Jahan, Z. phys. Chem., 33, 545, 1900.
8. E. Lange, Th. Hesse, Z. Electroch., 39, 374, 1933.
9. Ch. Soret, Ann. Chim. et phys., (5) 23, 293, 1881.
10. S. Arrhenius, Z. phys. Chem., 26, 187, 1898.
11. J. Chipman, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 2577, 1926.
12. C. Tanner, Trans. Farad. Soc., 23, 75, 1927.
13. W. Hiby, K. Wirtz, Phys. Z., 41, 77, 1940.
14. K. Klusius, G. Dickel, Z. phys. Chem., 44, 397, 1939.
15. P. Debye, Ann. Phys., 36, 284, 1939.
16. K. Kelley, Bureau of Mines, Bull., 434, 1940.
17. Сборник физических констант. Под ред. Я. Г. Дорфмана и С. Э. Фриша, ОНТИ, Л.— М., 1937.
18. И. Кольтгоф, Объемный анализ. Изд-во Всехимпрома 1930.
19. H. Harned, The physical chemistry of electrolytic solutions, N. Y., 1943.
20. K Hirota, Journ. Chem. Soc., Japan, 63, 105, 999, 1942.
21. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1935.
22. А. Ф. Капустинский, ДАН, 30, 792, 795, 1941.
23. А. Ф. Капустинский, К. Яцимирский, Журн. физ. химии, 22, 1271, 1948.
24. Е. Н. Гапон, Журн. физ. химии, 21, 1057, 1947.
25. Е. Н. Гапон, Журн. физ. химии, 22, 233, 1948.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦИНКА И КАДМИЯ

С. В. Горбачев и Е. П. Старостенко

Настоящая работа является продолжением исследования влияния температуры на скорость электрокристаллизации металлов.

Опыты выполнялись при помощи методики, описанной ранее [1]. Катод и электрод сравнения были из Pt-проволоки и предварительно электролитически покрывались или Zn из разбавленного раствора $ZnSO_4$ (в случае опытов с Zn) или Cd из разбавленного раствора $CdCl_2$ (в случае опытов с Cd). Слой Zn и Cd после каждого опыта снимался с Pt путем растворения в концентрированной HCl.

В ряде опытов с Zn в качестве катода и электрода сравнения был употреблен электролитически чистый Zn, до опыта обрабатывавшийся концентрированной HCl для удаления оксидной пленки. В результаты опытов это не внесло никаких изменений. В качестве анода служила Pt-проволока. Электрод сравнения, как и в опытах по осаждению меди, находился в том же растворе, что и катод, и при тех же температурных условиях. Изучение влияния температуры на скорость электролиза, т. е. на силу тока, проводилось при постоянстве потенциала катода относительно электрода сравнения, т. е. при постоянстве потенциала поляризации катода.

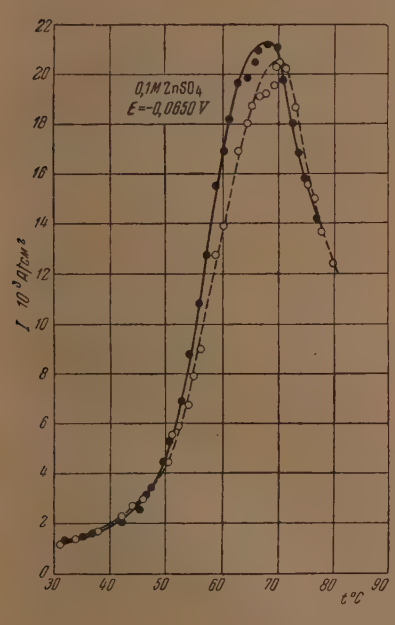


Рис. 1

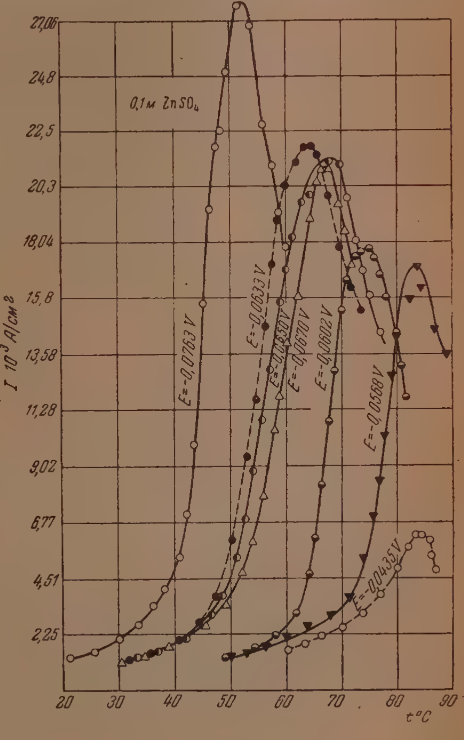


Рис. 2

Результаты измерений

Результаты исследований изменения плотности тока с температурой при осаждении Zn из водного раствора $ZnSO_4$ показали, что, как и при осаждении меди [1], зависимость скорости электролиза (плотности тока) от температуры выражается кривой, проходящей через максимум.

На рис. 1 в качестве примера представлены две кривые зависимости плотности тока от температуры (I — $t°$-кривые), полученные в совершенно одинаковых условиях — при осаждении Zn из 0,1 *M* раствора $ZnSO_4$ при потенциале поляризации катода 0,0650 V. Некоторое различие в величине максимальной плотности тока этих двух кривых и в положении максимума вдоль оси температур объясняется, вероятно, тем, что при измерениях принималась во внимание кажущаяся плотность тока, а не действительная.

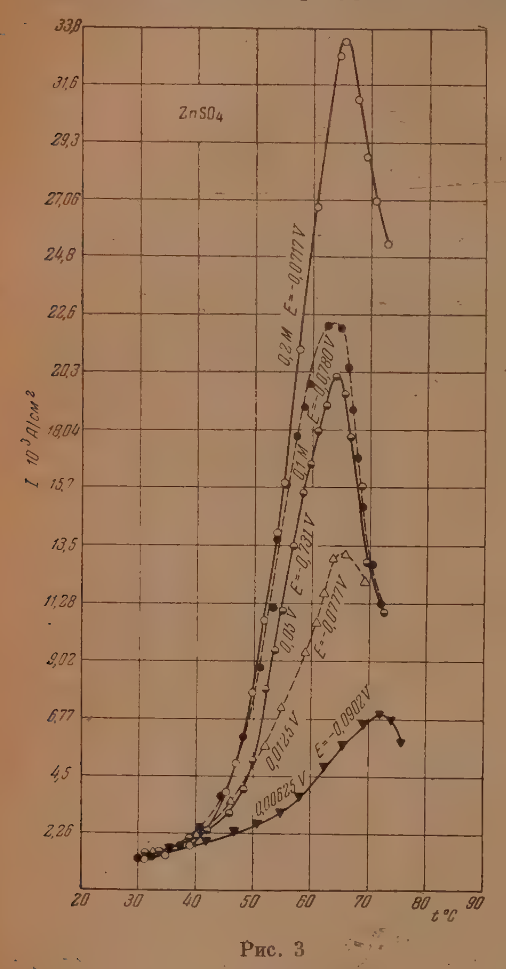


Рис. 3

Действительные максимальные плотности тока этих двух опытов могут быть одинаковыми, несмотря на разную максимальную силу тока, так как в процессе электрокристаллизации поверхности электродов могут стать несколько различными по величине, кажущиеся же плотности тока, рассчитанные при учете неизменной поверхности электрода, будут отличаться в этих двух случаях. Это же обстоятельство может отразиться также и на положении максимума кривой вдоль оси температур, вызывая небольшое смещение его в ту или другую сторону, что и ухудшает несколько воспроизводимость результатов. Однако в условиях наших опытов известные в литературе способы определения действительных плотностей тока [2, 3] оказались неприменимы, так как они относятся только к электроосаждению монокристаллов серебра. Поэтому все измерения производились с учетом только кажущейся плотности тока.

Результаты исследований для 0,1 *M* раствора $ZnSO_4$ при различных потенциалах поляризации катода представлены на рис. 2, где по оси абсцисс отложена температура в °С, а по оси ординат — величина плотности тока в А/см². Эти результаты показывают, что положение максимума I — $t°$-кривой зависит от величины поляризации катода. С увеличением поляризации температура, при которой достигается максимум кривой, понижается. На рис. 2 потенциал поляризации, соответствующий каждой кривой, написан вдоль кривой.

На рис. 3 изображены кривые изменения плотности тока с температурой для различных концентраций $ZnSO_4$ от 0,2 до 0,00625 *M*. Кривые зависимости плотности тока от температуры, полученные для 0,4 *M* раствора $ZnSO_4$, не имели максимума, обнаруживая в области высоких температур (начиная с 50° С) прямолинейную зависимость плотности тока от температуры. При этом электрод оказывался неравномерно покрытым грубокристаллическим осадком цинка. Однако в координатах $\lg I$ и $\frac{1}{T}$ (где T — температура в °K) даже в этом случае получаются не прямые линии, свойственные химической или концентрационной поляризации [1], а кривые. Например, на рис. 4 в координатах $\lg I$ и $\frac{1}{T}$ изображена кривая зависимости плотности тока от температуры, полученная при электроосаждении Zn из 0,4 *M* раствора $ZnSO_4$ при $E = 0{,}0657$ V. Для сравнения

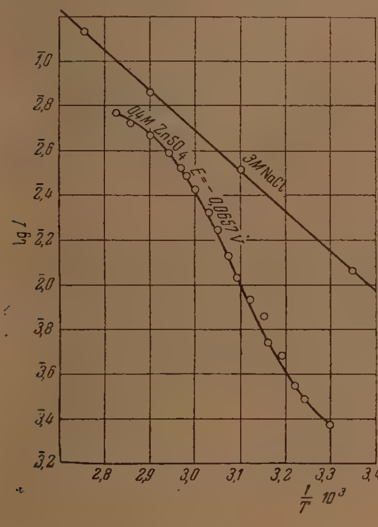


Рис. 4

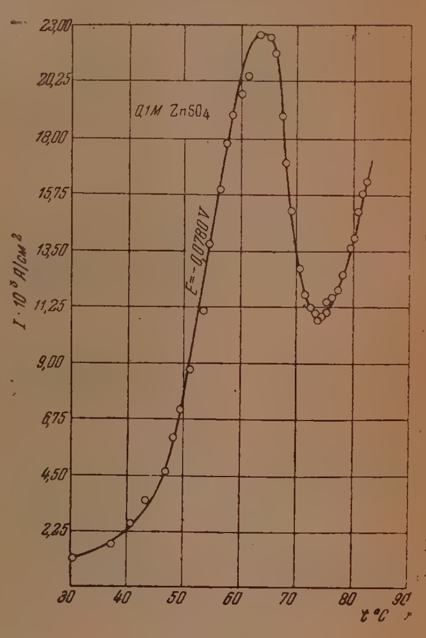


Рис. 5

там же приведена прямая, полученная при электрохимическом выделении хлора (данные взяты из работы Н. П. Жук [4]). Для подкисленных растворов $ZnSO_4$ (например, 0,1 *M* $ZnSO_4$ + 0,025 *M* H_2SO_4) процесс электрокристаллизации осложнялся значительным выделением водорода. Из рассмотрения кривых рис. 2 и 3 можно заключить, что максимальная плотность тока, как и при осаждении меди, обычно тем выше, чем больше концентрация электролита и чем больше поляризация катода.

Наблюдаемые в некоторых случаях отклонения от этой закономерности (например, на рис. 2 максимальная плотность тока для кривой, полученной при потенциале поляризации, равном 0,0670 V, меньше, чем максимальная плотность тока, соответствующая кривой, полученной при потенциале поляризации, равном 0,0633 V) можно объяснить различным изменением поверхности электрода, не учитываемым при расчете плотности тока на первоначальную неизменную поверхность катода.

В некоторых случаях при осаждении цинка получались кривые со вторым подъемом плотности тока при увеличении температуры, подобно кривой, представленной на рис. 5.

При осаждении кадмия из 0,1 *M* раствора $CdCl_2$ получена такого же

характера зависимость плотности тока от температуры, как и при осаждении меди и цинка. Эта зависимость представлена кривыми на рис. 6 в координатах плотности тока и температуры в °C, измеренными при различных значениях поляризации катода (от 0,0079 до 0,0173 V). Кривые проходят через максимум в области высоких температур, причем положение максимума изменяется в зависимости от величины потенциала поляризации катода. При потенциале поляризации, равном 0,0173 V, была получена кривая без максимума, однако в координатах $\lg I - \frac{1}{T}$ в этом случае также получается не прямая, соответствующая химической поляризации, а кривая, изображенная на рис. 7. Там же в качестве примера химической поляризации приведена для сравнения прямая, полученная при электрохимическом выделении хлора [4].

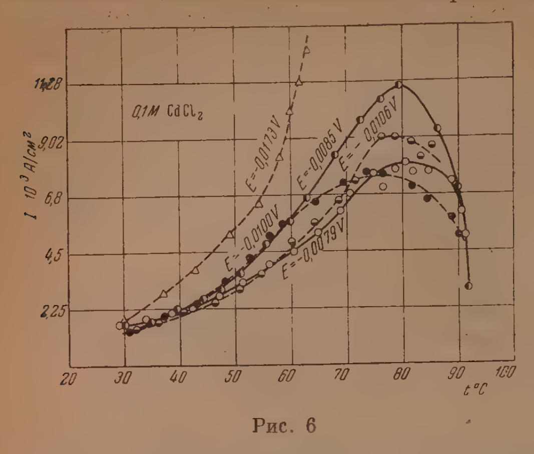


Рис. 6

Обсуждение результатов

Проведенные исследования показывают, что зависимость скорости электролиза от температуры при осаждении цинка и кадмия из водных растворов их простых солей имеет точно такой же характер, как и при осаждении меди. Таким образом появление максимума на $I - t°$-кривых свойственно не только процессу осаждения меди, но имеет место также и при осаждении ряда других металлов.

Результаты измерений при осаждении Zn и Cd, представленные в координатах $\lg I - \frac{1}{T}$, изображаются кривыми, проходящими через максимум, что доказывает, что природа обнаруженного явления не может быть объяснена концентрационной или химической поляризацией. Как было указано, при измерениях во всех случаях принималась во внимание только кажущаяся плотность тока.

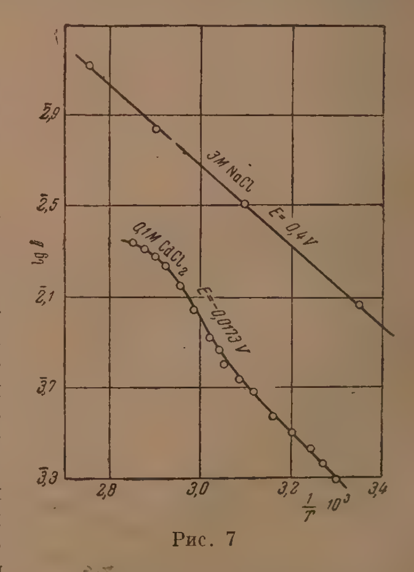


Рис. 7

Известно, что при электроосаждении металлов меняется рельеф и истинная величина катодной поверхности. Невозможность учета истинной величины поверхности электрода и ее изменения во время электролиза может повлиять в некоторой степени и на результаты наших экспериментов: 1) может несколько исказить температурный коэффициент скорости электролиза, 2) привести к недостаточно четкому выражению зависимости максимальной плотности тока от условий электролиза и 3) вызвать неко-

торые колебания в положении максимума кривых, полученных при одинаковых условиях, вдоль оси температур.

Однако, как и при осаждении меди, при осаждении цинка и кадмия изменение поверхности катода не может быть причиной возникновения максимумов на $I - t^{\circ}$-кривых. Одинаковый характер наблюдаемого эффекта для ряда металлов, достаточно хорошая его воспроизводимость, повторение его при использовании солей различной степени очистки указывают на то, что наблюдаемое явление не может быть объяснено действием случайных примесей и загрязнений в электролите. Подобное изменение плотности тока с увеличением температуры не может быть объяснено также повышенной десорбцией примесей, адсорбированных на активных местах катода (согласно взглядам А. Т. Ваграмяна [5, 6]), так как это должно приводить к активированию поверхности катода с увеличением температуры, т. е. к увеличению плотности тока с температурой. Нисходящая же ветвь $I - t^{\circ}$-кривой, таким образом, не получает объяснения.

Физическое толкование наблюдаемому явлению может быть дано на основании общей теории возникновения новой фазы, как и в случае осаждения меди [1].

Возникновение в некоторых случаях вторичного подъема плотности тока в области высоких температур нами не изучалось и требует специального исследования.

Выводы

1. Изучена зависимость скорости катодного процесса осаждения цинка и кадмия из водных растворов их простых солей от температуры в диапазоне температур от 10 до 100° С.

2. Установлено, что характер изменения скорости катодного процесса осаждения цинка и кадмия в исследованных условиях таков же, как и при осаждении меди, а именно: с увеличением температуры скорость электролиза сначала растет, а затем падает в области высоких температур.

3. Появление максимума на $I - t^{\circ}$-кривых при осаждении цинка и кадмия в изученных условиях, как и при осаждении меди, может быть объяснено как проявление поляризации, связанной с образованием новой фазы.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
9.III.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев и Е. П. Старостенко, Журн. физ. химии, 26, 624, 1952.
2. А. Т. Ваграмян, Диссертация, Москва, КЭИН, 1943.
3. А. Г. Самарцев, ДАН, 2, 478, 1935.
4. Н. П. Жук, Диссертация. Москва, МХТИ, 1948, Журн. физ. химии, 25, 841, 1951.
5. А. Т. Ваграмян, ДАН, 27, 805, 1950.
6. Н. Т. Ваграмян, Журн. физ. химии, 14, 1132, 1940.

СИЛОВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ И КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ ФОРМАЛЬДЕГИДА

В. П. Морозов, И. В. Васильчиков, А. С. Свердлин и И. Н. Годнев

Метод вычисления частот колебаний многоатомных молекул, разработанный М. А. Ельяшевичем и Б. И. Степановым [1—5], открывает широкие возможности для определения силовых постоянных. Этот метод нашел недавно применение в работах Б. И. Степанова [6], С. И. Рыскиной и др. [7, 8], показавших, что применение чистой валентно-силовой модели оказывается недостаточным. Поэтому результаты многих американских исследователей по определению силовых постоянных оказываются неправильными и подлежат пересмотру. В частности, силовые постоянные формальдегида, определенные Эберсом и Нильсеном [9], подлежат вторичному определению с учетом большего числа смешанных взаимодействий. Кроме того, представляет интерес, как это следует из работ Л. С. Маянца [10] и П. Г. Маслова [11], определить коэффициенты влияния, т. е. коэффициенты матрицы V^{-1}.

Нами было предпринято вычисление силовых постоянных для плоских колебаний этой молекулы. Наличие экспериментальных частот для молекул CH_2O и CD_2O (12 частот) позволяет выполнить вычисление почти всех постоянных, определяющих частоты пяти плоских колебаний.

Классификация колебаний молекулы CH_2O дает

$$D = 3A_1 + 2B_1 + B_2. \tag{1}$$

Потенциальная энергия для плоских колебаний молекулы формальдегида:

$$2V = \sum_{ij} K_{ij}\, x_i x_j, \tag{2}$$

с учетом условий симметрии будет иметь вид:

$$\begin{gathered} 2V = K_q (q_1^2 + q_2^2) + K_Q Q^2 + K_\beta (\beta_1^2 + \beta_2^2) + \\ + 2hq_1q_2 + 2H (q_1Q + q_2Q) + 2a_\beta (q_1\beta_1 + q_2\beta_2) + 2A_\beta (Q\beta_1 + Q\beta_2) + \\ + 2l\beta_1\beta_2 + 2b_\beta (q_1\beta_2 + q_2\beta_1). \end{gathered} \tag{3}$$

Применение метода М. А. Ельяшевича и Б. И. Степанова позволяет быстро найти матрицу приведенных кинематических коэффициентов:

$$A'(A_1) = \begin{pmatrix} \frac{1}{m} + \frac{1}{\mu}(1 + \cos\gamma) & \frac{\sin\gamma}{\mu S_1} & \frac{\sqrt{2}\cos\gamma}{\mu} \\ \frac{\sin\gamma}{\mu S_1} & \frac{1}{S_1^2}\left(\frac{1}{m} + \frac{2\sin^2\gamma}{\mu}\right) & -\frac{\sqrt{2}\sin\gamma}{\mu S_1} \\ \frac{\sqrt{2}\cos\gamma}{\mu} & -\frac{\sqrt{2}\sin\gamma}{\mu S_1} & \frac{1}{M} + \frac{1}{\mu} \end{pmatrix}, \tag{4}$$

$$A'(B_1)=\begin{pmatrix} \dfrac{1}{m}+\dfrac{1}{\mu}(1-\cos\gamma) & \dfrac{2\sin\gamma}{\mu}\left(\dfrac{\cos\gamma}{S_1}-\dfrac{1}{S}\right) \\ \dfrac{2\sin\gamma}{\mu}\left(\dfrac{\cos\gamma}{S_1}-\dfrac{1}{S}\right) & \dfrac{2}{S^2}\left(\dfrac{1}{M}+\dfrac{1}{\mu}\right)+\dfrac{1}{S_1^2}\left(\dfrac{1}{m}+\dfrac{2\cos^2\gamma}{\mu}\right)-\dfrac{4\cos\gamma}{\mu S_1 S} \end{pmatrix}, \qquad (4)$$

где m, μ, M — массы атомов водорода, углерода и кислорода соответственно, S_1 — равновесная длина связи (C — H), S — равновесная длина связи (C = O) и γ — $\angle$ (H — C = O).

Матрица приведенных динамических коэффициентов будет

$$V'=\begin{pmatrix} K_q+h & a_\beta+b_\beta & \sqrt{2}H & & \\ a_\beta+b_\beta & K_\beta+l & \sqrt{2}A_\beta & & \\ \sqrt{2}H & \sqrt{2}A_\beta & K_Q & & \\ & & & K_q-h & a_\beta-b_\beta \\ & & & a_\beta-b_\beta & K_\beta-l \end{pmatrix}. \qquad (5)$$

Вековое уравнение в соответствии с формулой (1) распадается на два уравнения: одно — третьей степени, другое — второй.

При вычислении силовых постоянных были приняты следующие основные параметры:

$$(\mathrm{C=O})=1{,}21\ \text{Å},\quad (\mathrm{C-H})=1{,}09\ \text{Å},\quad \angle(\mathrm{H-C-H})=120^\circ.$$

Экспериментальные значения частот, использованные для наших вычислений, приведены в табл. 1 (см. Хальверсон [12]). Вычисления были выполнены в системе CGS.

Таблица 1

Частота	Симметрия	CH_2O	CD_2O
ν_1	A_1	2780	2056
ν_2		1750	1700
ν_3		1503	1106
ν_4	B_1	2875	2160
ν_5		1278	990

Положим

$$\xi=K_q-h,\qquad x=K_q+h,\qquad u=a_\beta+b_\beta,$$
$$\varphi=a_\beta-b_\beta,\qquad y=K_\beta+l,\qquad v=\sqrt{2}H,$$
$$\psi=K_\beta-l;\qquad z=K_Q;\qquad w=\sqrt{2}A_\beta.$$

Составляя вековое уравнение и подставляя экспериментальные значения частот, мы получили для формальдегида следующие пять уравнений:

$$\xi-0{,}3304\cdot10^8\,\varphi+1{,}071\cdot10^{16}\,\psi-523{,}5\cdot10^3=0; \qquad (6)$$

$$\xi\psi-\varphi^2-36{,}16\cdot10^{-7}=0; \qquad (7)$$

$$x+0{,}9094\cdot10^{16}\,y+0{,}1410\,z+0{,}1280\cdot10^8\,u-0{,}1139\,v-0{,}1810\cdot10^8\,w-$$
$$-7{,}451\cdot10^5=0; \qquad (8)$$

$$35{,}08\cdot 10^{16}(xy-u^2)+5{,}340(xz-v^2)+4{,}652\cdot 10^{16}(yz-w^2)-$$
$$-6{,}734\cdot 10^8(xw-uv)+3{,}566\cdot 10^{16}(uw-yv)+0{,}2998\cdot 10^8(uz-vw)=$$
$$=606{,}7\cdot 10^{10}; \qquad (9)$$

$$xyz+2uvw-xw^2-yv^2-zu^2=8{,}486. \qquad (10)$$

Аналогично для дейтероформальдегида получается

$$\xi-0{,}5965\cdot 10^8\varphi+1{,}253\cdot 10^{16}\psi-536{,}3\cdot 10^3=0; \qquad (11)$$

$$\xi\psi-\varphi^2-35{,}49\cdot 10^{-7}=0; \qquad (12)$$

$$x+0{,}9716\cdot 10^{16}y+0{,}2709z+0{,}2459\cdot 10^8u-0{,}2188v-$$
$$-0{,}3477\cdot 10^8w-9{,}145\cdot 10^5=0; \qquad (13)$$

$$10{,}05\cdot 10^{16}(xy-u^2)+2{,}720(xz-v^2)+2{,}447\cdot 10^{16}(yz-w^2)-$$
$$-3{,}372\cdot 10^8(xw-uv)+1{,}785\cdot 10^{16}(uw-yv)+0{,}2998\cdot 10^8(uz-vw)=$$
$$=264{,}2\cdot 10^{10}; \qquad (14)$$

$$xyz+2uvw-xw^2-yv^2-zu^2=8{,}878. \qquad (15)$$

Среди этих уравнений (10), (15) и (7), (12) оказываются почти тождественными. Следует заметить, что эти уравнения несколько противоречат друг другу. Нами взяты средние значения. Таким образом, у нас получается восемь уравнений, из которых можно определить восемь постоянных. Одна из постоянных (h) была принята равной $0{,}032\cdot 10^5 \frac{\text{дн}}{\text{см}}$ в соответствии с работой С. И. Рыскиной, а также вычислениями Б. И. Степанова для этилена. Решение уравнений проводилось методом вариации постоянных, примененным Б. И. Степановым [4, 6].

Результаты вычислений приведены в первом столбце табл. 2. Значения силовых постоянных были использованы для вычисления матрицы V^{-1}. Коэффициенты этой матрицы, называемые коэффициентами влияния, приведены во втором столбце табл. 2.

Таблица 2

Силовые постоянные		Коэффициенты влияния	
K_q	$4{,}43\cdot 10^5$	K_q^*	$0{,}227\cdot 10^{-5}$
K_Q	$12{,}5\cdot 10^5$	K_Q^*	$0{,}0812\cdot 10^{-5}$
K_β	$1{,}20\cdot 10^{-11}$	K_β^*	$0{,}940\cdot 10^{11}$
h	$0{,}032\cdot 10^5$	h^*	$-0{,}0013\cdot 10^{-5}$
H	$0{,}21\cdot 10^5$	H^*	$-0{,}0032\cdot 10^{-5}$
a_β	$0{,}11\cdot 10^{-3}$	a_β^*	$-0{,}020\cdot 10^3$
A_β	$0{,}38\cdot 10^{-3}$	A_β^*	$-0{,}019\cdot 10^3$
l	$0{,}39\cdot 10^{-11}$	l^*	$-0{,}30\cdot 10^{11}$
b_β	$0{,}039\cdot 10^{-3}$	b_β^*	$-0{,}0003\cdot 10^3$

При вычислении частот по силовым постоянным получается максимальное расхождение в 2,6 %. При таком методе расчета более точного совпадения требовать нельзя. К сожалению, из-за недостаточности экспериментальных данных мы не могли использовать более совершенный метод

Л. С. Маянца [10], основанный на применении способа наименьших квадратов. Интересно отметить, что взаимодействие связей С—Н и С = О(H), а также взаимодействие углов Н—С = О (l) оказываются большими. Это еще раз подтверждает неприменимость валентно-силовой модели.

Хотя наше решение является приближенным, но найденные значения силовых постоянных окажутся полезными при изучении молекул муравьиной кислоты, кетена и других.

Выводы

Выполнен расчет силовых постоянных и коэффициентов влияния молекулы формальдегида. Найденная система силовых коэффициентов может быть использована для ориентировочного определения частот колебаний других молекул.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила 14. III. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Ельяшевич, ДАН, 28, 605, 1940.
2. М. А. Ельяшевич, Журн. физ. химии, 14, 1381, 1940.
3. М. А. Ельяшевич, Журн. физ. химии, 15, 847, 1941.
4. Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, 15, 865, 1941; см. также М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. I, II, ГИТТЛ, 1949.
5. М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, 17, 145, 1943.
6. Б. И. Степанов, ЖЭТФ, 15, 43, 1945; ДАН, 40, 296, 1943; ДАН, 45, 61, 1945.
7. С. И. Рыскина, Журн. физ. химии, 22, 21, 1948.
8. Н. М. Гопштейн, Журн. физ. химии, 22, 3, 11, 1948.
9. E. S. Ebers a. H. H. Nielsen, Journ. Chem. Phys., 6, 311, 1938; см. также Ta-You Wu, Vibrational Spectra and Structure of Polyatomic Molecules, Michigan, 1946.
10. Л. С. Маянц, Диссертация, Труды ФИАН, 5, 63, 1950.
11. П. Г. Маслов, ДАН, 67, 819, 1949.
12. F. Halverson, Rev. Mod. Phys., 19, 87, 1947.

ТЕОРИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. III

И. А. Мирцхулава

Случай несимметрического электролита

Функция распределения ионов с учетом многократных взаимодействий имеет следующий вид [1]

$$W_{ij}^{*}=W_{ij}+\int\limits_{(V)}\sum_{k}(W_{ijk}-W_{ijk}^{0})\,dv_R+$$
$$+\iint\limits_{(V)}\sum_{k_1\,m}(W_{ijkm}-W_{ijkm}^{0})\,dv_R\,dv_m+\ldots \quad (1)$$

В случае равновесия электролита мы имели **приближенно**

$$W_{ij}^{*}\approx\frac{W_{ij}}{1-\varphi_{ij}}, \quad (2)$$

где

$$\varphi_{ij}=\sum_{k}n_k\int\limits_{(v)}\left[\exp\left(\frac{z_k\,\varepsilon\Psi_{ij}^{R}}{kT}\right)-1\right]dv_R=\sum_{k=1}^{S}n_k\,z_k^2\sum_{\nu=2}^{\infty}\frac{(-1)^{\nu}}{\nu!}\,q_{\nu-1}\left(\frac{\varepsilon\Psi_{ij}^{2}}{kT}\right)^{\nu},$$

$$q_{\nu}=\frac{\sum\limits_{k=1}^{S}n_k\,z_k^{\nu+1}}{\sum\limits_{k=1}^{S}n_k\,z_k^{2}}. \quad (3)$$

В случае бинарного симметрического электролита $q_{2\nu}=0$, и поэтому

$$\varphi_{ij}=2n\int\limits_{(V)}\left(\operatorname{ch}\frac{z\varepsilon\Psi_{ij}^{R}}{kT}-1\right)dv_R.$$

В предыдущей работе [2] мы вычислили приближенно этот интеграл и далее установили общие формулы для термодинамических величин, относящихся к равновесию бинарного симметрического электролита.

В данной работе мы будем устанавливать аналогичные формулы для несимметрического электролита.

Так же как в предыдущей работе, для вычисления φ_{ij}, положим приближенно:

$$\Psi_{ij}^{R}=\Psi_{i}^{R}+\Psi_{j}^{R}, \quad (4)$$

где Ψ_i^R и Ψ_j^R — дебаевские потенциалы ионов i и j в точке R.

По Гронвалю, Ла-Мару и Зандвенду [3] имеем

$$\Psi_i=\sum_{m}\frac{z_i^m\,\varepsilon^{2m-1}\,\varphi_m}{(Da_i)^m\,(-kT)^{m-1}}, \quad (5)$$

где

$$\varphi_1=\frac{x_i}{1+x_i}\,\frac{e^{x_i-\rho}}{\rho}=q_1X_1 \quad (6)$$

и

$$\varphi_m = \int_{x_i}^{\infty} \xi(\rho u)\, \Phi_m(x_i u)\, u^2 A u, \quad m > 1.$$

При этом

$$\begin{aligned}\xi(\rho u) &= -\frac{1}{2\rho u}\left(e^{u\rho} + \frac{x_i - 1}{x_i + 1} e^{2x_i - u - \rho}\right) \text{ при } u < \rho;\\ \xi(\rho u) &= -\frac{1}{2\rho u}\left(e^{\rho - u} + \frac{x_i - 1}{x_i + 1} e^{2x_i - u - \rho}\right) \text{ при } u > \rho;\end{aligned} \tag{7}$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{2} q_2 \varphi_1^2, \quad \Phi_3 = q_2 \varphi_1 \varphi_2 + \frac{1}{6} q_3 q_1^3; \ldots \text{ и т. д.}$$

Вычисление интегралов (6) дает

$$\begin{aligned}\varphi_2 &= -\frac{1}{4} q_2 \left(\frac{xe^x}{1+x}\right)\left(\frac{x-1}{x+1} e^{2x} E(3x) + E(x) - E(\rho) + e^{2\rho} E(3\rho)\right)\Psi_1 = q_2 X_2,\\ \varphi_3 &= q_2^2 X_3^* + q_3 X_3 \text{ и т. д.,}\end{aligned} \tag{8}$$

где

$$X_3 = \frac{1}{6}\int_{x_i}^{\infty} \xi(\rho u)\, \varphi_1^3 u^2\, du =$$

$$= -\frac{1}{6}\left(\frac{x}{1+x}\right)^3 \left[\frac{1}{1+x}\frac{e^{x-\rho}}{\rho} - \frac{e^{3x-\rho}}{\rho} E(2x) + \frac{2(1-x)}{1+x}\frac{e^{5x-\rho}}{\rho} - \right.$$

$$\left. - \frac{2}{\rho} e^{3x+\rho} E(4\rho) + \frac{e^{3x-\rho}}{\rho} E(2\rho)\right];$$

$$\begin{aligned}X_3^* &= \frac{1}{q_2}\int_{x_i}^{\infty} \xi(\rho u)\, \varphi_1 \varphi_2\, u^2\, du = \frac{1}{4}\frac{xe^x}{1+x}\left\{\frac{x-1}{x+1} e^{2x} E(3x) + E(x)\, 2X_2 + \right.\\ &+ \frac{1}{2\rho}\left(\frac{xe^x}{1+x}\right)^2 \left[\frac{x-1}{x+1} e^{2x-\rho}\left(E(x)\, E(3x) - 2\gamma(x) + e^{\rho}\left(E(\rho)\, E(3\rho) - 2\gamma(\rho)\right) + \right.\right.\\ &\left.\left. + e^{-\rho}\gamma_1(\rho x)\right]\right\};\end{aligned} \tag{9}$$

$$\gamma(x) = \int_x^{\infty} e^{-u} E(3u)\frac{du}{u}, \quad \gamma_1(a\rho) = \int_x^{\rho} \left(e^u E(3u) - e^{-u} E(u)\right)\frac{du}{u};$$

$$E(\alpha x) = \int_x^{\infty} e^{-\alpha u}\frac{du}{u}.$$

При вычислении корреляции мы ограничимся первыми тремя членами ряда (5). Следовательно,

$$\Psi_i^R = \frac{kT}{\varepsilon}\left[\left(\frac{z_i\, \varepsilon^2}{Da_i\, kT}\right)\varphi_1(\rho_{iR}) - \left(\frac{z_i\, \varepsilon^2}{Da_i\, kT}\right)^2 \varphi_2(\rho_{iR}) + \left(\frac{z_i\, \varepsilon^2}{Da_i\, kT}\right)^2 \varphi_3(\rho_{iR}) + \cdots\right. \tag{10}$$

Если принять во внимание (4) и (10), то формула (3) после несложных преобразований примет следующий вид ($a_1 = a_2 = a$):

$$\varphi_{ij} = \frac{1}{8\pi x}\left\{\left(\frac{\varepsilon^2}{Da\, kT}\right)\left[(z_i^2 + z_j^2)\int X_1^2(\rho_{iR})\, d\Omega\right] + 2z_i z_j \int X_1(\rho_{iR})\, X_1(\rho_{jR})\, d\Omega - \right.$$

$$-\left(\frac{\varepsilon^2}{Da\,kT}\right)^2\left[q_2(z_i^3+z_j^3)\int\left(2X_1(\rho_{iR})X_2(\rho_{iR})+\frac{1}{3}X_1^3(\rho_{iR})\right)d\Omega+\right.$$

$$\left.+q_2(z_i^2z_j+z_j^2z_i)\int(2X_1(\rho_{iR})X_2(\rho_{jR})+X_1^2(\rho_{iR})X_1(\rho_{jR}))\,d\Omega\right]+$$

$$+\left(\frac{\varepsilon^2}{Da\,kT}\right)^3\left[q_2(z_i^4+z_j^4)\int(X_2^2(\rho_{iR})+X_1^2(\rho_{iR})X_2(\rho_{iR})+2X_1(\rho_{iR})X_3^*(\rho_{iR})\,d\Omega+\right.$$

$$+q_3(z_i^4+z_j^4)\int\left(2X_1(\rho_{iR})X_3(\rho_{iR})+\frac{1}{12}X_1^4(\rho_{iR})\right)d\Omega+$$

$$+2q_2^2z_i^2z_j^2\int(X_2(\rho_{iR})X_2(\rho_{jR})+X_1^2(\rho_{iR})X_2(\rho_{jR}))\,d\Omega+$$

$$+2q_2^2(z_i^3z_j+z_j^3z_i)\int(X_1(\rho_{jR})X_3^*(\rho_{iR})+X_1(\rho_{iR})X_1(\rho_{jR})X_2(\rho_{iR}))\,d\Omega+$$

$$+q_3(z_iz_j^3+z_jz_i^3)\int(2X_1(\rho_{iR})X_3(\rho_{jR})+\frac{1}{3}X_1^3(\rho_{iR})X_1(\rho_{jR}))\,d\Omega+$$

$$\left.+\frac{1}{2}q_3z_i^2z_j^2\int X_1^2(\rho_{iR})X_1^2(\rho_{jR})d\Omega\right]+\text{ и т. д.}$$

Полагая $z_i=z_1$ и $z_j=z_2$, получим

$$\varphi_{ij}=\sum_{m=1}^{\infty}\left(-\frac{\varepsilon^2}{Da\,kT}\right)^{2m-1}(z_1z_2)^{2m-1}B_{2m-1}+$$

$$+\sum_{n=0}^{m-1}\left(-\frac{\varepsilon^2}{Da\,kT}\right)^m(z_1+z_2)^{2(m-n)}(z_1z_2)^nB_m^{(n)}. \quad (11)$$

Для бинарного симметрического электролита $z_1=-z_2=z$, поэтому

$$\varphi_{ij}=\sum_{m=1}^{\infty}\left(\frac{z^2\varepsilon^2}{Da\,kT}\right)^mB_{2m-1}. \quad (12)$$

B_{2m-1} совпадает с найденным нами коэффициентом $a_1, a_3\ldots$ для симметрического электролита [2]. Выпишем несколько коэффициентов $B_m^{(n)}$

$$B_1=2(b_1-b_2);\ B_1^0=-b_1;\ B_3=b_{10}+2b_6-2b_9;\ B_2^0=-b_3;\ B_2^{(1)}=b_4-3b_3;$$

$$B_3^0=-b_5-b_6;\ B_3^{(1)}=4b_5+5b_6-b_9-2b_8;$$

$$B_3^{(2)}=4b_8+3b_9-2b_5-6b_6-2b_7-b_{10}\text{ и т. д.}, \quad (13)$$

где

$$b_1=\frac{1}{8\pi x}\int X_1^2(\rho_{iR})\,d\Omega;\quad b_2=\frac{1}{8\pi x}\int X_1(\rho_{iR})X_1(\rho_{jR})d\Omega;$$

$$b_3=\frac{1}{8\pi x}\int(2X_1(\rho_{iR})X_2(\rho_{iR})+\frac{1}{3}X_1^3(\rho_{iR}))\,d\Omega;$$

$$b_4=\frac{1}{8\pi x}\int(2X_1(\rho_{iR})X_2(\rho_{jR})+X_1^2(\rho_{iR})X_1(\rho_{jR}))\,d\Omega;$$

$$b_5=\frac{1}{8\pi x}\int(X_2^2(\rho_{iR})+X_1^2(\rho_{iR})X_2(\rho_{iR})+2X_1(\rho_{iR})X_3^*(\rho_{iR}))\,d\Omega;$$

$$b_6=\frac{1}{8\pi x}\int(2X_1(\rho_{iR})X_3(\rho_{iR})+\frac{1}{12}X_1^4(\rho_{iR}))\,d\Omega;$$

$$b_7 = \frac{1}{8\pi x}\int (X_2(\rho_{iR})\,X_2(\rho_{jR}) + X_1^2(\rho_{iR})\,X_2(\rho_{jR}))\,d\Omega;$$

$$b_8 = \frac{1}{8\pi x}\int (X_1(\rho_{jR})\,X_3^*(\rho_{iR}) + X_1(\rho_{iR})\,X_1(\rho_{jR})\,X_2(\rho_{iR}))\,d\Omega;$$

$$b_9 = \frac{1}{8\pi x}\int (2X_1(\rho_{jR})\,X_3(\rho_{iR}) + \frac{1}{3}X_1^3(\rho_{iR})\,X_1(\rho_{jR}))\,d\Omega;$$

$$b_{10} = \frac{1}{16\,\pi x}\int X_1^2(\rho_{iR})\,X_1^2(\rho_{jR})\,d\Omega.$$

Определение потенциала иона

Потенциал иона сорта i при $\rho = x_i$ приближенно равен [2]

$$\Psi_i^*(x_i x_i) = \Psi_i(x_i x_i) + \Psi_i'(x_i x_i),$$

где

$$\Psi_i'(x_i x_i) = -\frac{kT}{z_1 z_2}\,\frac{z_i}{\varepsilon}\ln\frac{1}{1-\varphi_{12}(x_i x_i)}\,.$$

Подставляя значения φ_{12} из формулы (11), получим

$$\Psi_i'(x_i x_i) = -\frac{kT}{\varepsilon}z_i\sum_{n=0}^{m}\sum_{m=1}^{\infty}\left(-\frac{\varepsilon^2}{Da\,kT}\right)^m (z_1+z_2)^{2(m-n)}(z_1 z_2)^n X_m^{(n)}, \qquad (14)$$

где

$$X_1^{(1)} = B_1;\; X_1^{(0)} = B_1^{(0)};\; X_2^{(0)} = B_2^{(0)} + \frac{1}{2}B_1^{2(0)};\; X_2^{(1)} = B_2^{(1)} + B_1 B_1^{(0)};$$

$$X_2^{(2)} = \frac{1}{2}B_1^2;\; X_3^{(0)} = B_3^{(0)} + B_2^0 B_1^{(0)} + \frac{1}{3}B_1^{3(0)};$$

$$X_3^{(1)} = B_3^{(1)} + B_2^{(0)} B_1 + B_2^{(1)} B_1^{(0)} + B_1 B_1^{2(0)};$$

$$X_3^{(2)} = B_3^{(2)} + B_3^{(1)} B_1 + B_1^2 B_1^{(0)};\quad X_3^{(3)} = B_3 + \frac{1}{3}B_1^3 \text{ и т. д.} \qquad (15)$$

$X_n^{(n)}$ совпадает с найденным нами значением X_n' для симметрического электролита [2].

Свободная энергия раствора

Свободная энергия раствора, соответствующая трех-,четырех- и т. д. кратному взаимодействию ионов определяется формулой:

$$F_e' = \sum_i N_i z_i \varepsilon \int_0^1 \Psi_i'^{\lambda}\,d\lambda. \qquad (16)$$

$\Psi_i'^{\lambda}$ указывает на то, что в выражении потенциала Ψ_i' нужно заменить заряд иона $z_i\varepsilon$ через $\lambda z_i \varepsilon$, где λ — некоторый параметр, меняющийся от 0 до 1.

Подставляя значения Ψ_i' из формулы (14), после несложных преобразований формулы (16) получим

$$\frac{F_e'}{kT} = -Nn\sum_{i=1}^{S}\nu_i z_i^2\sum_{k=0}^{m}\sum_{m=1}^{\infty}\left(-\frac{\varepsilon^2}{Da\,kT}\right)^m (z_1+z_2)^{2(m-k)}(z_1 z_2)^{k-1}\times$$

$$\times\frac{1}{x_i^{2m}}\int_0^{x_i} x^{2m-1}X_m^{(k)}\,dx \qquad (17)$$

$$(N_i = N_n \nu_i).$$

Коэффициент активности

Определив выражение дополнительной части свободной энергии, отвечающей трех-, четырех и т. д. кратному взаимодействию ионов, легко подсчитать дополнительную часть коэффициента активности:

$$(\nu_1 + \nu_2) \ln - f^* = \frac{\partial}{\partial n} \frac{F_e^*}{NkT}.$$

Полагая $f^* = f\,(\text{Деб}) \cdot f'$ и принимая во внимание, что $F_e^* = F_e\,(\text{Деб}) + F_e'$ (f' — коэффициент активности без учета корреляции), получим

$$(\nu_1 + \nu_2) \ln f' = \frac{1}{NkT} \frac{\partial}{\partial n} F_e'.$$

Подставляя значение F_e' из формулы (17), после несложных преобразований получим

$$(\nu_1 + \nu_2) \ln f' = - \sum_{i=1}^{S} \nu_i z_i^2 \sum_{k=0}^{m} \sum_{m=1}^{\infty} \left(- \frac{\varepsilon^2}{Da\, kT} \right)^m (z_1 + z_2)^{2(m-k)} (z_1 z_2)^{k-1} \times$$
$$\times \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\gamma}{D} \frac{\partial D}{\partial \gamma} \right) X_m^{(k)} - (m-1)\, Y_m^{(k)} \right], \qquad (18)$$

где

$$Y_m^{(k)} = \frac{1}{x_i^{2m}} \int_0^{x_i} x^{2m-1} X_m^{(k)}\, dx.$$

Осмотический коэффициент

Осмотический коэффициент определяется по формуле:

$$1 - g = \frac{1}{\sum_i n_i\, kT} \frac{\partial W^x}{\partial v},$$

где W^* — работа электрических сил при бесконечно медленном и обратимом заряжении ионов в растворе методом Дебая; она равна

$$W^* = \sum_{i=1}^{S} N_i z_i \varepsilon \int_0^1 \Psi_i^{*\lambda}\, d\lambda.$$

Так как $\Psi_i^* = \Psi_i + \Psi_i'$, имеем $W^{*0} = W + W'$, где

$$W' = \sum_{i=1}^{S} N_i z_i \varepsilon \int_0^1 \Psi_i'^{\lambda}\, d\lambda = F_e'. \qquad (19)$$

Следовательно

$$(1 - g)_{\text{доп}} = \frac{1}{\sum n_i\, kT} \frac{\partial F_e'}{\partial V}.$$

Подставляя значения F_e' из формулы (17), получим

$$(1 - g)_{\text{доп}} = \frac{1}{\sum_i n_i} \sum_i n_i z_i^2 \sum_{k=0}^{m} \sum_{m=1}^{\infty} \left(- \frac{\varepsilon^2}{Da\, kT} \right)^m (z_1 + z_2)^{2(m-k)} \times$$
$$\times (z_1 z_2)^{k-1} \left(\frac{1}{2} X_m^{(k)} - m Y_m^{(k)} \right). \qquad (20)$$

Теплота разбавления

Теплота разбавления по Гиббсу — Гельмгольцу определяется уравнением:

$$L^* = F_e^* - T\frac{\partial F_e^*}{\partial T} = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\frac{F_e^*}{T}.$$

Так как $F_e^* = F_e(\text{Деб.}) + F_e'$, получим

$$L_{\text{доп}} = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\frac{F_e'}{T}.$$

Подставляя значения F_e' из формулы (17), после несложных преобразований получим

$$L_{\text{доп}} = -\frac{1}{2}NkT\left(1+\frac{T}{D}\frac{\partial D}{\partial T}\right)\sum_i \nu_i z_i^2 \sum_{k=0}^{m}\sum_{m=1}^{\infty}\left(-\frac{\varepsilon^2}{Da\,kT}\right)^m \times$$

$$\times (z_1+z_2)^{2(m-k)}(z_1 z_2)^{k-1} X_m^{(k)}.$$

Для симметрического бинарного электролита $(z_1 = -z_2 = z)$ формулы (18), (20) и (21) переходят в следующее выражение:

$$\ln f' = \sum_{k=1}^{\infty}\left(\frac{z^2\varepsilon^2}{Da\,kT}\right)^k\left[\frac{1}{2}\left(1-\frac{\gamma}{D}\frac{\partial D}{\partial\gamma}\right)X_k^{(k)} - (k-1)Y_k^{(k)}\right];$$

$$(1-g)_{\text{доп}} = -\sum_{k=1}^{\infty}\left(\frac{z^2\varepsilon^2}{Da\,kT}\right)^k\left(\frac{1}{2}X_k^{(k)} - kY_k^{(k)}\right);$$

$$L_{\text{доп}} = NkT\left(1+\frac{T}{D}\frac{\partial D}{\partial T}\right)\sum_{k=1}^{\infty}\left(\frac{z^2\varepsilon^2}{Da\,kT}\right)^k X_k^{(k)}.$$

Эти формулы нами были получены при рассмотрении симметрического электролита [2].

Пересчет ионных поперечников в соответствии с развиваемой здесь теорией, а также сопоставление теории с опытом, будут опубликованы после рассмотрения вопросов кинетики.

Выводы

Исходя из функции распределения, учитывающей многократное взаимодействие ионов [1], вычисляем приближенно свободную энергию раствора, коэффициент активности, осмотический коэффициент и теплоту разбавления для случая несимметрического электролита. Так же как в предыдущей работе [2], ион рассматривается как непроницаемый шар с диаметром a_i и предполагается, что вне этого шара, при всех концентрациях электролита, поле является кулоновским. При этом растворитель учитывается макроскопической диэлектрической постоянной D. Полученные формулы не сопоставлены с опытом по причинам, которые были указаны в предыдущей работе [2].

Академия Наук Груз. ССР
Институт физики
Тбилиси

Поступила
16. III. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Мирцхулава, Журн. физ. химии, 25, 1347, 1951.
2. И. А. Мирцхулава, Журн. физ. химии, 26, 39, 1952.
3. T. H. Gronwall V. K. La-Mer, U. K. Sandvend, Phys. Zs., 29, 35, 1928.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУР НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЕРЕБРА

С. В. Горбачев и Е. П. Старостенко

Настоящие исследования выполнялись при помощи методики, описанной ранее [1].

Катод и электрод сравнения изготовлялись из Pt-проволоки и предварительно электролитически покрывались плотным слоем мелкокристаллического осадка серебра из разбавленного раствора $AgNO_3$. В качестве анода служила Pt-проволочка. Электролизером служил U-образный сосуд с отводом для электрода сравнения, т. е. как и в опытах с другими металлами, электрод сравнения находился в том же растворе и при той же температуре, что и катод. В случае осаждения серебра опыты осложнялись тем, что при имевшихся плотностях тока на аноде осаждались легко осыпавшиеся с него черные игольчатые кристаллы высших окислов серебра. Собираясь на дне U-образного сосуда, эти окислы при повышенных температурах начинали бурно разлагаться с выделением кислорода, который, попадая в катодное пространство, искажал течение катодного процесса. Для устранения этого явления форма сосуда была несколько изменена — дно сосуда у анодного пространства было оттянуто, как это показано на рис. 1. Окислы с анода собирались в полученном углублении, где и разлагались. Выделявшийся при этом кислород проходил через раствор мимо анода, не проникая в катодное пространство.



Рис. 1

Изучение влияния температуры на скорость электролиза проводилось при постоянстве потенциала катода относительно электрода сравнения, т. е. при постоянстве потенциала поляризации катода

Результаты измерений

Результаты исследований изменения скорости электролиза (плотности тока) с температурой для 0,1 *M* раствора $AgNO_3$ при различных потенциалах поляризации катода изображены на рис. 2, где по оси абсцисс отложена температура в °C, а по оси ординат — плотность тока в А/см².

При осаждении серебра, как и при осаждении меди, цинка и кадмия, кривые зависимости плотности тока от температуры (I — $t°$-кривые) проходят через максимум в области высоких температур (от 45°C и выше). Из рассмотрения кривых на рис. 2 можно сделать вывод, что положение максимума кривых зависит от величины поляризации катода.

Для проверки воспроизводимости результатов было проделано несколько опытов при одинаковых значениях поляризации катода. Результаты этих опытов представлены на рис. 3, из которого видно, что положения максимумов обнаруживают колебания вдоль оси температур в пределах 4° С. В некоторых случаях колебания достигали даже 7° С. На этом же рисунке изображена кривая, полученная при том же практически значении поляризации катода, равном 0,0164 V, но в условиях перемешивания. Эти данные позволяют заключить, что перемешивание не влияет на положение максимума I—$t°$-кривых.

Результаты исследований зависимости плотности тока от температуры для растворов $AgNO_3$ различных концентраций (от 0,1 до 0,00625 *M*) при приблизительно одинаковой поляризации катода, равной 0,016—0,017 V,

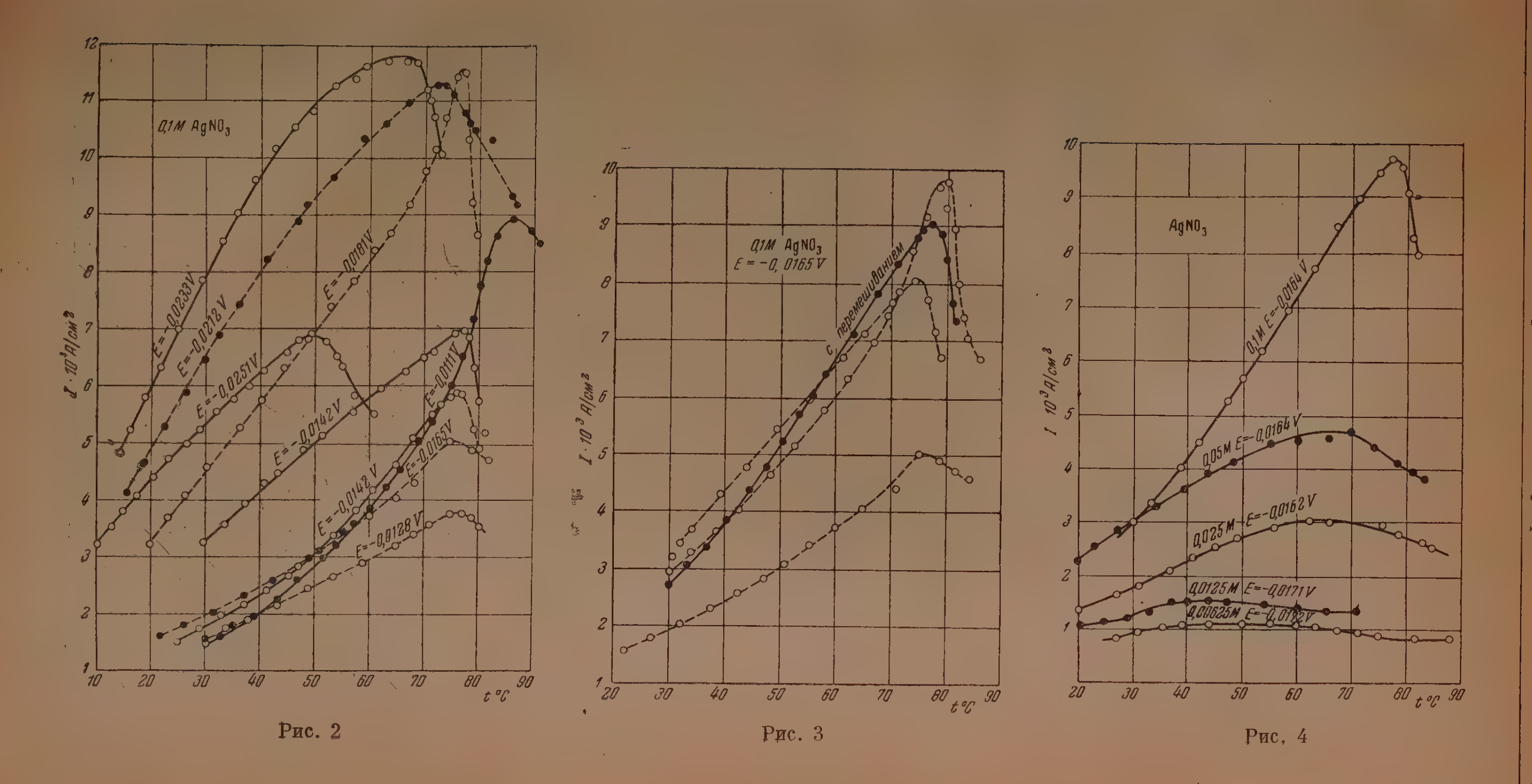


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 4

представлены на рис. 4. Положение максимума кривых оказывается зависящим от концентрации электролита.

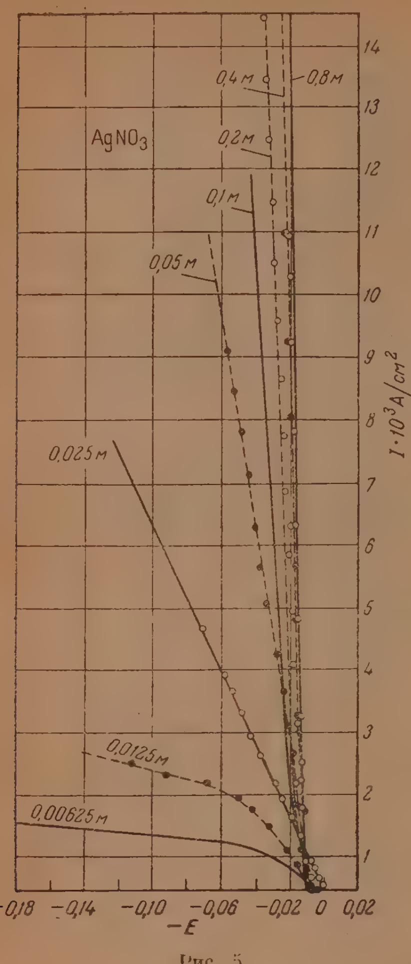


Рис. 5

Поляризационные кривые, полученные для этих же растворов (при температуре 20° С с посеребренным Pt-электродом, находящимся в исследуемом растворе, в качестве электрода сравнения), изображены на рис. 5. Эти кривые указывают, что при концентрациях от 0,0125 M $AgNO_3$ до 0,00625 M $AgNO_3$ значения плотностей тока при потенциалах = 0,02 V приближаются к предельным; следовательно, для этих растворов можно было бы ожидать преимущественного проявления концентрационной поляризации. Однако кривые зависимости плотности тока от температуры для этих растворов в координатах $\lg I - \frac{1}{T}$ имеют явный, хотя и относительно плоский, максимум (две нижние кривые на рис. 6).

Таким образом в разбавленных растворах, в которых концентрационная поляризация безусловно должна проявляться в значительной степени, экспериментальные данные не укладываются на прямые, свойственные концентрационной поляризации в координатах $\lg I - \frac{1}{T}$.

Результаты всех опытов показывают, что максимальная плотность тока $I - t°$-кривых тем больше, чем больше потенциал поляризации катода и чем больше концентрация электролита. Встречающиеся в некоторых случаях отклонения от этой закономерности (например, на рис. 2 I_{max}, соответствующая кривой, полученной при поляризации, равной 0,0251 V, значительно ниже I_{max} кривой с $E = 0{,}0181$ V) могут быть объяснены, как и при осаждении меди, цинка и кадмия [2], учетом только кажущейся плотности тока.

Исследования изменения скорости электролиза с температурой производились также из подкисленных растворов $AgNO_3$. На рис. 7 представлены поляризационные кривые, полученные при температуре 20° С для растворов $AgNO_3$, содержащих различные количества HNO_3. Потенциалы во всех случаях измерены по сравнению с равновесным потенциалом серебра в том же растворе, что и исследуемый. Поляризационные кривые указывают, что поляризация Ag-электрода уменьшается с увеличением концентрации от 0,01 до 1 M.

Результаты исследований зависимости плотности тока от температуры для 0,1 M раствора $AgNO_3$ при различных концентрациях HNO_3 в растворе изображены на рис. 8, где по оси абсцисс отложены температуры

в °C, а по оси ординат — плотности тока в А/см². Кривые получены для 0,1 *M* растворов $AgNO_3$, содержащих 0,001; 0,01; 0,02; 0,03 и 0,05 моль/л

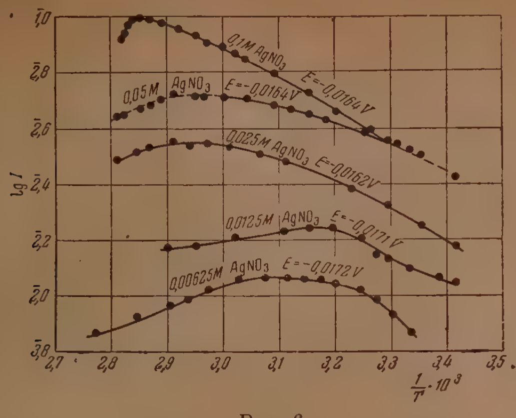


Рис. 6

HNO_3. Величины поляризации электродов в этой серии опытов приблизительно одинаковы (≈0,0160 V, только кривая, полученная для 0,1 *M* $AgNO_3$ в 0,02 *M* HNO_3, измерена при несколько отличном потенциале поляризации, равном 0,0140 V).

Анализ кривых на рис. 8 приводит к выводу, что при увеличении кислотности раствора положение максимума кривых не обнаруживает значительного смещения в сторону более высо-

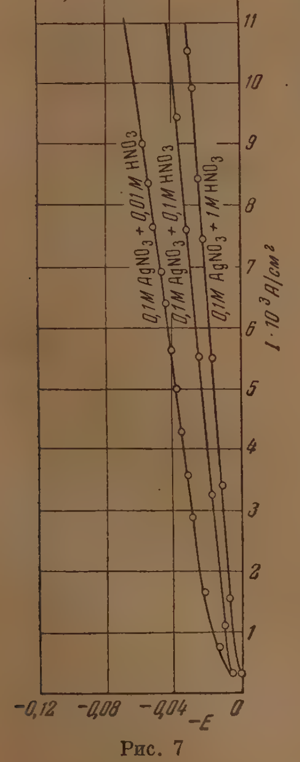


Рис. 7

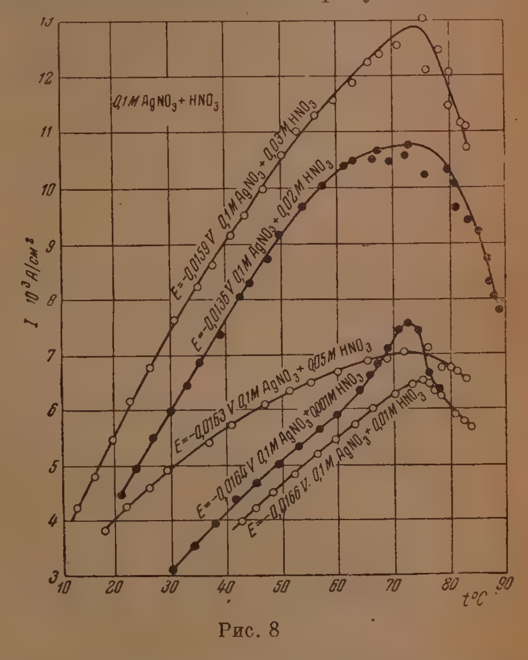


Рис. 8

ких или более низких температур. Наблюдаемые в этом случае небольшие отклонения (в пределах 1—3° С) не превышают обычных колебаний

положения максимума, полученных при совершенно одинаковых условиях.

Ряд опытов был проведен при введении добавок $NaNO_3$ в 0,1 *M* раствор $AgNO_3$. Из рис. 9, где представлены поляризационные кривые для

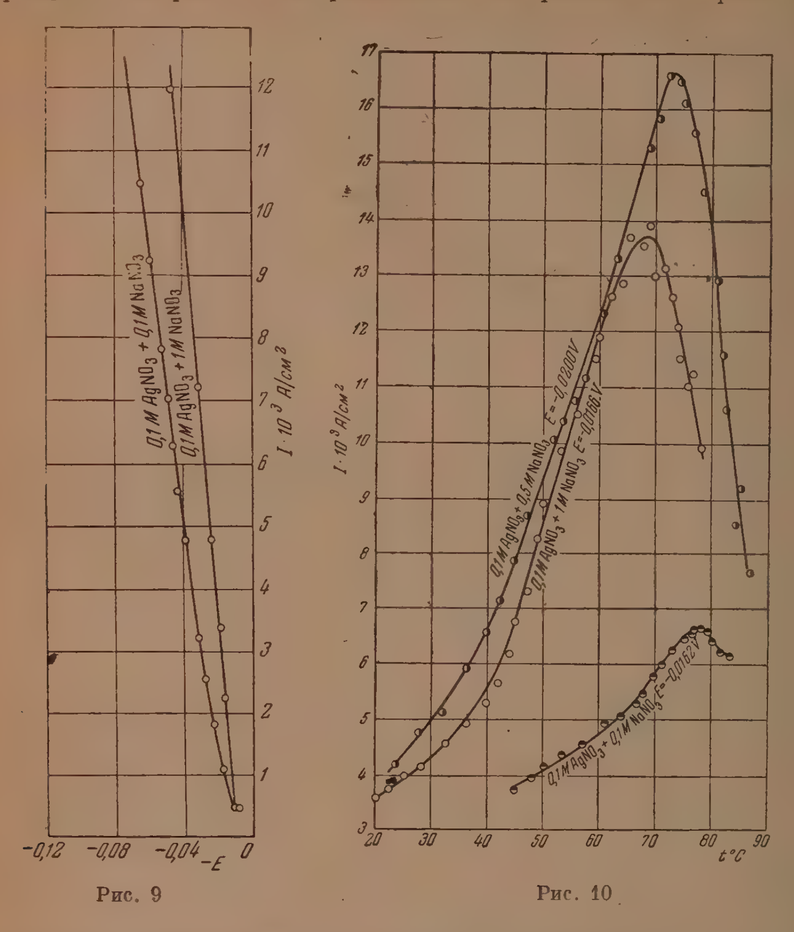


Рис. 9 Рис. 10

0,1 *M* $AgNO_3$ в присутствии добавок $NaNO_3$ в концентрации 0,1 и 1 *M*, видно, что увеличение концентрации $NaNO_3$ приводит к уменьшению поляризации катода, т. е. действует аналогично увеличению концентрации HNO_3.

Результаты исследований зависимости скорости электролиза (плотности тока) от температуры для 0,1 *M* $AgNO_3$ в присутствии добавок $NaNO_3$ различной концентрации представлены на рис. 10. Концентрация $NaNO_3$ в этой серии опытов меняется от 0,1 до 1 *M*. В этих двух крайних случаях потенциалы поляризации приблизительно одинаковы и равны ~0,0160 V. Кривая, полученная для 0,1 *M* $AgNO_3$ в присутствии 0,5 *M* $NaNO_3$, измерена при потенциале поляризации, равном 0,0200 V. Как видно из рис. 10, присутствие $NaNO_3$ в электролите не меняет характера кривых. Влияние $NaNO_3$ проявляется лишь в некотором смещении положения максимума кривых в сторону более низких температур (смещение на 4—5° превосходит пределы обычных для серебра колебаний положения максимума). Величина максимальной плотности тока увеличивается с увеличением концентрации $NaNO_3$ в растворе при одинаковой поляризации электрода.

В некоторых случаях при осаждении серебра получались кривые со вторым подъемом плотности тока с дальнейшим увеличением температуры (подобно тому, что встречалось при осаждении цинка). В качестве примера на рис. 11 представлена $I - t^{\circ}$-кривая, измеренная при поляризации катода, равной 0,0181 V.

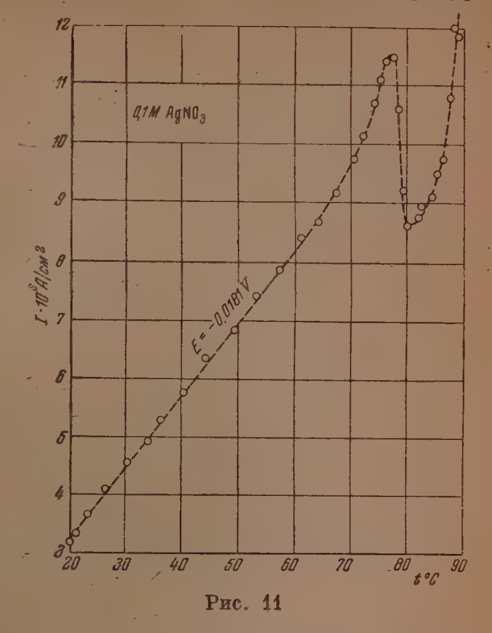


Рис. 11

Обсуждение результатов

Проведенные исследования показывают, что зависимость скорости электролиза от температуры при осаждении серебра из водного раствора $AgNO_3$ имеет такой же характер, как и при осаждении меди, цинка и кадмия. Кривые зависимости скорости электролиза (плотности тока) от температуры и в этом случае в координатах $\lg I - \frac{1}{T}$ (где I — плотность тока и T — абсолютная температура) изображаются не прямыми, свойственными концентрационной или химической поляризации, а кривыми, проходящими через максимум. Даже в случае разбавленных растворов (0,00625 M) скорость процесса определяется не концентрационной поляризацией, как видно из рис. 6.

Следует отметить, что при осаждении серебра воспроизводимость результатов оказалась наихудшей по сравнению с другими исследованными металлами. Это может быть объяснено, с одной стороны, тем, что при расчете плотностей тока учитывалась только первоначальная неизменная поверхность катода. Серебро же при осаждении его из водных растворов $AgNO_3$ обнаруживает, как известно, большую склонность к образованию слабо сидящих на катоде игл, дендритов, поэтому поверхность катода во время электролиза значительно меняется. Получение достаточно плотного и мелкокристаллического осадка на катоде, необходимого при нашей методике измерений, удавалось не всегда. Обычно при появлении игл на катоде измерения прекращались.

С другой стороны, для получения совершенно воспроизводимых результатов при осаждении серебра необходима самая тщательная очистка $AgNO_3$. Из работ А. Т. Ваграмяна [3—5] известно, что серебро весьма склонно к пассивированию и что даже самые ничтожные следы органических веществ, загрязнений в электролите, отражаются на величине его потенциала поляризации. В нашей работе было использовано перекристаллизованное $AgNO_3$ марки «чист. для анализа», которое, однако, не подвергалось тщательной очистке, описанной в работе А. Т. Ваграмяна.

Появление максимума на $I - t^{\circ}$-кривых в изученных условиях, как уже указывалось ранее [1, 2], не может быть вызвано изменением катодной поверхности во время электролиза, а также не может быть объяснено действием случайных примесей и загрязнений в электролите. Может возникнуть предположение, что уменьшение скорости электролиза при повышении температуры в области высоких температур может быть связано с осаждением гидроокисей на поверхности катода.

При выделении металлов вблизи катода почти всегда можно ожидать

образования коллоидных гидроокисей или основных солей данного металла, особенно при электролизе нейтральных солей и при повышенных температурах, понижающих перенапряжение водорода. Гидроокиси, осаждаясь на катоде, могли бы уменьшить его рабочую (активную) поверхность; следовательно, приводить к увеличению действительной плотности тока. Так как сила тока при постоянном потенциале является функцией активной поверхности [3, 6], а активная поверхность в таких условиях может уменьшаться с увеличением температуры, это может вызвать уменьшение силы тока, проходящего через ячейку.

Таким образом, при постоянной поляризации катода плотность тока с увеличением температуры после прохождения через максимум начала бы уменьшаться. Однако опыты с подкисленными растворами $AgNO_3$ доказывают, что и в этих условиях, не благоприятных для возникновения гидроокисей, $I - t°$-кривые получаются с максимумом.

Сравнение кривых, полученных для нейтральных растворов $AgNO_3$ и представленных на рис. 3, с кривыми, полученными при том же потенциале поляризации для кислых растворов $AgNO_3$ (рис. 7), показывает, что увеличение кислотности от 0,001 до 0,005 *M* по отношению к HNO_3 не приводит к заметному смещению положения максимума.

Можно было бы предположить, что продолжительность электролиза в наших опытах (≈2,5—3 часа) при довольно высоких плотностях тока приводит к значительному понижению концентрации ионов осаждающегося металла в приэлектродной пленке раствора, так что она станет иметь большое омическое сопротивление. Это привело бы к увеличению омической потери напряжения в приэлектродной пленке и дало бы более высокое значение потенциала, как показано в работе М. А. Лошкарева и А. М. Озерова [7].

В условиях наших опытов — сохранения постоянного значения потенциала катода во время электролиза — при обеднении приэлектродной пленки раствора нужно было бы ожидать в таком случае уменьшения плотности тока. Отсюда может создаться впечатление, что уменьшение плотности тока с температурой, начиная с некоторого момента электролиза, вызывается увеличением омического сопротивления в приэлектродной пленке.

Однако нужно учесть, что: 1) уменьшение плотности тока с увеличением температуры в наших опытах наступает при высоких температурах; следовательно, в условиях, ускоряющих диффузию ионов; 2) картина изменения плотности тока с температурой не изменяется при перемешивании раствора.

Уже эти обстоятельства свидетельствуют о том, что омическое сопротивление приэлектродной пленки раствора не играет большой роли в наших опытах.

Осциллографическими измерениями М. А. Лошкарева и А. М. Озерова [7] показано, что увеличение концентрации постороннего электролита до 1 *N* («введение фона») приводит к уменьшению омического падения напряжения в приэлектродной пленке в области предельного тока для кадмиевого электролита с 1 V до менее чем 0,1 V. Следовательно, исследование растворов, содержащих добавки постороннего электролита, увеличивающего электропроводность, должно дать полное представление о влиянии омических падений напряжения в приэлектродной пленке раствора на наши результаты.

Для этой цели была выполнена серия опытов по электролизу $AgNO_3$ в присутствии добавок $NaNO_3$. Поляризационные кривые, полученные при этом для различных концентраций $NaNO_3$ (рис. 9), показывают, в согласии с исследованиями Н. А. Изгарышева [8], что посторонние ионы влияют не только на электропроводность раствора, но и на поляризацию электрода. $I - t°$-кривые, полученные для различных концентраций $NaNO_3$ в растворе и представленные на рис. 10, показывают, что увеличение электро-

проводности раствора не приводит к изменению характера кривых и только вызывает небольшое смещение максимума в сторону низких температур и увеличение максимальной плотности тока. Таким образом можно считать доказанным, что появление максимума на $I - t^\circ$-кривых в наших опытах не вызывается увеличением омического падения напряжения в приэлектродной зоне раствора.

Следовательно, при осаждении серебра, как и при осаждении меди, цинка и кадмия, проявляется поляризация, связанная с образованием новой фазы. Опыты с подкисленными растворами $AgNO_3$ и с добавками $NaNO_3$ дают дополнительные основания для высказанного ранее предположения о природе наблюдаемого явления [1].

Выводы

1. Изучена зависимость скорости катодного процесса осаждения серебра из водного раствора $AgNO_3$ от температуры в диапазоне температур от 10 до 100° С.

2. Установлено, что характер изменения скорости катодного процесса осаждения серебра в исследованных условиях таков же, как и при осаждении меди, цинка и кадмия. С увеличением температуры скорость электролиза и в этом случае сначала растет, а затем падает в области высоких температур. В координатах $I - t^\circ$, а также в координатах $\lg I - \frac{1}{T}$ эта зависимость представляется кривой с максимумом.

3. При осаждении серебра, как и при осаждении меди, цинка и кадмия, появление максимума на $I - t^\circ$-кривых не может быть вызвано изменением катодной поверхности во время электролиза, а также не может быть объяснено действием случайных примесей и загрязнений в электролите.

4. Наблюдаемый эффект не может быть следствием подщелачивания прикатодного пространства и выпадения гидроокисей на катоде.

5. Это явление не может быть также объяснено обеднением прикатодной пленки раствора ионами осаждаемого металла и, следовательно, повышением омического сопротивления этой пленки во время электролиза.

6. Высказанное ранее предположение о природе изучаемого явления находится в согласии с результатами опытов по осаждению серебра.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила
22.III.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев и Е. П. Старостенко, Журн. физ. химии, 26, 624, 1952.
2. С. В. Горбачев и Е. П. Старостенко, Журн. физ. химии, 26, 787, 1952.
3. А. Т. Ваграмян, Диссертация, Москва, КЭИН, 1943.
4. А. Т. Ваграмян, ДАН, 27, 805, 1940.
5. А. Т. Ваграмян, Журн. физ. химии, 19, 305, 1945.
6. А. Т. Ваграмян, Журн. физ. химии, 9, 511, 1937.
7. Н. А. Изгарышев и Е. Л. Майорова, Журн. общ. химии, 6, 1208, 1936.
8. М. А. Лошкарев и А. М. Озеров, Журн. физ. химии, 24, 731, 1950.

К ВОПРОСУ О МОРФОТРОПИИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ ТРИФЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ

В. И. Иверонова и Ц. М. Ройтбурд

Хорошо известны случаи изоморфизма в ряде неорганических и металлоорганических соединений при замене одного элемента другим, находящимся в той же группе системы Д. И. Менделеева. В качестве примера изоморфизма в металлоорганических соединениях при замене металла можно привести тетрафенильные соединения элементов IV группы (Si, Sn, Pb), исследованные в работе Г. С. Жданова и И. Г. Исмаилзаде [1].

Но известен целый ряд случаев морфотропии при подобных замещениях. Так морфотропными оказались исследованные Г. С. Ждановым и В. П. Размановой [2] соединения $X_2Sb(pC_6H_5CH_3)_3$ (где X — галоиды), получаемые замещением галоидов друг другом. Мы исследовали с этой точки зрения размеры элементарных ячеек и пространственные группы трифенильных соединений элементов V группы $Me(C_6H_5)_3$ (трифениламина и трифенилфосфина) *.

Фенильные соединения As, Sb и Bi исследовал Ветцель [3]. Хотя расшифровка структуры трифенилвисмута, данная им, вызывает серьезные сомнения из-за плохого совпадения максимумов ряда с координатами атомов углерода, определение пространственных групп, очевидно, выполнено им правильно.

Следует также отметить, что для триклинного кристалла $Sb(C_6H_5)_3$ Ветцель приводит гранецентрированную ячейку, выбрав оси по Гроту, что увеличивает число молекул в ячейке с 4 до 16, но поскольку это триклинный кристалл, неправильный выбор осей не вызвал ошибки в определении пространственной группы.

В таблице во втором столбце приведены рентгенографические данные для всех указанных соединений. Для трифениламина и трифенилфосфина приведены данные, полученные нами, для трифенилсурьмы — данные Ветцеля, пересчитанные нами, для $As(C_6H_5)_3$ и $Bi(C_6H_5)_3$ приведены данные Ветцеля.

В третьем столбце указаны температуры плавления (по литературным данным).

В четвертом столбце приводятся коэффициенты компактности решеток, вычисленные нами из размеров элементарной ячейки и размеров молекул.

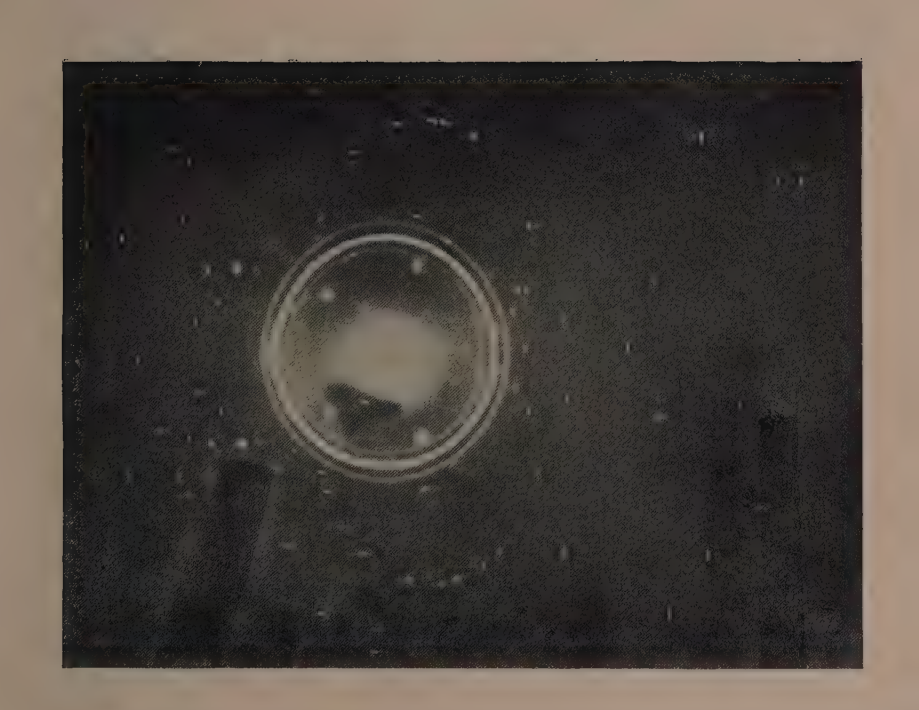
Из таблицы видно, что имеется известное соответствие между ходом температур плавления и коэффициентом компактности.

Никакого изоморфизма, который можно было ожидать для соединений, отличающихся лишь заменой центрального атома следующим в данном столбце таблицы Д. И. Менделеева, не наблюдается. Этот результат аналогичен полученному Г. С. Ждановым и В. П. Размановой [2] выводу из исследований молекулярных кристаллов.

Когда эта работа была уже закончена, появилась статья [4], также посвященная определению формы, размеров элементарных ячеек и про-

---

* Кристаллы были нами получены у К. А. Кочешкова и Т. В. Талалаевой, за что мы выражаем им благодарность.



Соединения	Рентгенографические данные				Темп. в° С плав-ления	Коэффи-циенты компакт-ности
	Параметры решетки	Углы между осями по Гроту	Число молекул в ячейке	Простр. группа		
$N(C_6H_5)_3$	a=15,6 b=15,8 c=22,1	β= 91°22′	16	$C\,2/c$; Cc	127	0,680
$P(C_6H_5)_3$	a= 8,6 b=14,9 c=11,5	β= 93°6′	4	$P\,2/c$; Pc	79	0,676
$As(C_6H_5)_3$	a=19,4 b=17,7 c=11,4	α= 80°9′ β=128°28′ γ= 99°58′	8	$P\bar{1}$	58—59	0,669
$Sb(C_6H_5)_3$	a=10,8 b=13,2 c=15,1	α= 57°20′ β= 72°17′ γ= 54°55′	4	$P1$	48	0,643
$Bi(C_6H_5)_3$	a=26,7 b= 5,78 c=20,4	β=109°24′	8	$C\,2/c$; Cc	78	0,68*

* При расчете коэффициента компактности трифенилвисмута использованы ненадежные данные, полученные Ветцелем.

странственных групп трифениламина и трифенилфосфина [4]. Результаты для кристалла $P(C_6H_5)_3$ в пределах погрешностей измерений совпадают с нашими, так же как и координаты атома фосфора**.

Определенная нами для трифениламина элементарная ячейка отличается от ячейки, выбранной Хоуэлсом [4]. Соотношение осей в нашей установке (a, b, c) с осями в установке Хоуэлса (A, B, C) следующее: $c \approx A$, a и b повернуты относительно осей C и B на 45° в плоскости ab и величины их связаны соотношением $B\sqrt{2} = b$; $C\sqrt{2} = a$.

Установка Хоуэлса [4] приводит к уменьшению объема элементарной ячейки вдвое.

Однако выбранная нами ось b есть ось моноклинности кристалла, что хорошо видно из рисунка 1, на котором приведены снятые на одну пленку рентгенограмма качания вокруг оси b и лауэграмма. На лауэграмме отчетливо видна линия симметрии, перпендикулярная к оси вращения. Измерение положения слоевых линий дает период решетки, равный 15,8 Å по оси вращения. Выбранная нами установка согласуется также с данными Грота, который дает отношение осей $a : b : c = 0{,}991 : 1 : 1{,}411$ и угол моноклинности $\beta = 91°22'$. По данным работы Хоуэлса [4] $\beta = 90°$ и оси a и b (B и C) равны друг другу, что является не точным, как видно из таблицы.

** Для кристаллов трифенилфосфина были построены проекции F^2-ряда на плоскости (100) и (010) по данным визуальных измерений при помощи марок почернения интенсивностей пятен на кфорограммах. Из этих проекций удалось найти координаты атомов фосфора. Они оказались следующими: (0±0,197;0) и (0±0,197;0,5). Центросимметричное расположение атома фосфора, полученное из F^2-ряда, естественно, не означает принадлежность кристалла непременно к группе $P\,2/c$. Законы погасания приводят к двум пространственным группам $P\,2/c$ и PC, из которых последнее лучше согласуется с правилами плотных упаковок [5].

Неправильная установка кристалла привела указанного автора к ошибочному определению пространственной группы. Хоуэлс определяет ее как *Pm*, в то время как условия погасания, обнаруженные нами, соответствуют группам *C* 2/*c* или *Cc*.

Выводы

Определены элементарные ячейки и пространственные группы трифениламина и трифенилфосфина. Показана неправильность определения элементарной ячейки и пространственной группы трифениламина в работе Хоуэлса [4].

Показано наличие четырех морфотропных переходов и полное отсутствие изоморфизма в кристаллах трифенильных соединений элементов V группы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
1.IV.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Жданов и И. Г. Исмаилзаде, ДАН, **68**, 95, 1949.
2. Г. С. Жданов и В. П. Разманова, ДАН, **72**, 1055, 1950.
3. J. Wetzel, Zeit. Kryst., **104**, 305, 1942.
4. E. R. Howells, Acta Cryst., **3**, 317, 1950.
5. А. И. Китайгородский, Журн. физ. химии, **25**, 127, 1951.

ПАРАХОР И СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

III. ОДНОЯДЕРНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

М. Г. Воронков

Ранее нами была показана [1, 2] применимость метода групповых парахоров для вычисления молекулярных парахоров циклических углеводородов с точностью ошибки измерения $\pm$ 0,1—0,2%. В настоящем сообщении мы покажем пригодность этого метода для точного вычисления парахоров одноядерных ароматических углеводородов. Существующие стандартные значения групповых парахоров и поправки, выведенные Гиблингом [3], а также другими авторами [4, 5], в применении к ароматическим углеводородам не дают возможности точного вычисления парахоров этих соединений. В особенности это относится к алкилбензолам, имеющим длинную или разветвленную боковую цепь, и к непредельным ароматическим углеводородам, вопрос о вычислении парахоров которых методом групповых значений ранее почти не обсуждался. Литературные данные, позволяющие вычислить парахоры углеводородов этих классов, весьма немногочисленны и разрознены. Сопоставление этих данных и их дополнение нашими измерениями позволяет предложить новые, более точные стандартные групповые значения и поправки, позволяющие вычислять парахоры ароматических углеводородов с точностью ошибки измерений.

Точное значение парахора бензола на основании точнейших данных ряда авторов (ср., например, [6]), а также наших измерений, равно 206,06. На основании этой величины можно заключить, что циклическая поправка на ароматическое ядро ($C_{ар}$), при принятии для него классической структуры — $C_{ар} = 206{,}06 - ПР - 6(C) - CH = (C) = 206{,}06 - 0{,}38 - 205{,}8 = -0{,}1$, — равна нулю (в пределах точности определения Гиблингом парахора группы (С)—СН = (С), в отличие от гидроароматического кольца с кольцевой поправкой +2,4. Таким образом, принимая кольцевую поправку для бензола равной нулю, можно вывести точное стандартное значение группировки (С) = СН—(С), которое будет равно $\frac{1}{6}$ (206,06 — 0,38), т. е. 34,28.

Парахор толуола, вычисленный, как сумма стандартных значений

$$5\,(C) = CH - (C) + (C) = C\begin{matrix} \diagup (C) \\ \diagdown (C) \end{matrix} + (C) - CH_3,$$

оказывается меньше найденного на 1,9. Это указывает, что вхождение заместителя в ароматическое ядро увеличивает кольцевую поправку не на 1,2, как в случае алициклических углеводородов, а на 1,9. Таким образом исправленное стандартное значение парахора группировки C_6H_5—(С) равно 190,0 (у Гиблинга 190,2) и представляет собой сумму составляющих его стандартных значений и поправки на боковой заместитель (+1,9).

При вычислении парахоров н-алкилбензолов Гиблинг [3] установил необходимость введения поправок на β-, γ- и δ-углеродные атомы в боковой цепи (—2,4; —3,0 и —4,3, соответственно). Указанные поправки, по мнению этого автора, обусловлены полярностью молекулы и ограничиваются δ-углеродным атомом, благодаря образованию потенциального шестичлен-

ного кольца за счет ароматического ядра и боковой цепи по схеме

C
C C
C

Однако при применении этих поправок для вычисления парахоров н-алкилбензолов, содержащих в боковой цепи более четырех атомов углерода, получаются значения, превышающие экспериментально найденные. В случае же наличия в боковой цепи двух или четырех атомов углерода поправки Гиблинга приводят к заниженным значениям парахора.

Величина поправок (Δ_n) на длину боковых цепей, вводимых при вычислении парахоров алкилбензолов и обусловленных, повидимому, индуктивным смещением электронов вдоль боковой цепи, достаточно хорошо может быть выражена эмпирическим уравнением

$$\Delta_n = -\frac{7{,}9\,(n-1)}{n+2{,}7},$$

где n — число атомов углерода в нормальной боковой цепи *. В табл. 1 приводятся экспериментально найденные парахоры н-алкилбензолов сравнительно с вычисленными на основании поправок, определяемых вышеприведенным уравнением.

Таблица 1

Парахоры н-алкилбензолов C_6H_5R* сравнительно с вычисленными

R	Стандартное значение С. З.	Поправка П. Р.	Парахор P вычислено	Парахор P найдено	Расхожд. в %	Поправки**
H	205,6	0,4	206,0	206,0	±0,0	—
CH_3	245,4	0,6	245,8	245,8	±0,0	0; $n=1$
C_2H_5	283,3	0,8	284,1	284,1	±0,0	—1,7; $n=2$
C_3H_7 [8]	322,0	1,0	323,0	323,3	+0,1	—2,8; $n=3$
C_4H_9	361,1	1,3	362,4	362,6	+0,1	—3,5; $n=4$
C_5H_{11} [8]	400,3	1,6	401,9	401,9	±0,0	—4,1; $n=5$
C_6H_{13}	439,7	1,9	441,6	441,5	—0,0	—4,5; $n=6$
C_7H_{15} [9]	479,2	2,3	481,5	481,5	±0,0	—4,8; $n=7$
C_8H_{17} [10,11]	518,8	2,7	521,5	521,5	±0,0	—5,0; $n=8$

Среднее расхождение меньше ±0,1%

* Найденные значения парахоров ароматических углеводородов, приводимые в таблицах, вычислены нами из собственных или литературных (где на это имеются ссылки) данных d_4^{20} и γ^{20} таким же путем, как это указано в предыдущем сообщении [2].** n — число атомов углерода в боковой цепи.

Эта таблица иллюстрирует прекрасное совпадение найденных парахоров с вычисленными по методу групповых значений **.

* При принятии стандартного значения группировки C_6H_5—(C), выведенного Гиблингом [3] и равного 190,2, величина поправки определяется, как указывалось ранее [1], уравнением $\Delta_n = -\frac{15\,(n-1)}{2\,(n+2)}$.

** При вычислении парахоров ароматических углеводородов нами использованы стандартные значения парахоров для группировок, входящих в состав алифатических боковых цепей, выведенные Гиблингом [7].

В полиалкилбензолах поправка Δ_n вводится для каждого алкильного радикала.

При вычислении парахоров моноалкилбензолов, содержащих боковой радикал изостроения, возникает вопрос, необходимо ли вводить поправки на длину всех углеродных цепей, либо же лишь на основную, самую длинную из них. До сих пор этот вопрос оставался невыясненным. На основании данных, приведенных в настоящем сообщении, безусловно следует, что поправки вводятся лишь на самую длинную углеродную цепь, связанную с ароматическим ядром. В табл. 2 показано хорошее совпадение найденных парахоров моноалкилбензолов с разветвленной боковой цепью с вычисленными вышеуказанным путем.

Для вычисления парахоров ароматических углеводородов, содержащих две и более боковых цепей, связанных с бензольным ядром, необходимо вводить поправки на взаимное расположение этих цепей. Гиблинг [3] вводит поправки на о-(1,2), м-(1,3) и п-(1,4) положение боковых цепей — 2,7; —1,7 и — 2,2, соответственно, и приписывает эти поправки взаимодействию заместителей. Этот взгляд вряд ли правилен, так как, например, стерическое взаимодействие п-заместителей не может иметь места. Сами же значения этих поправок Гиблинга не выдерживают никакой критики.

Ранее нами было показано [2], что вхождение второго заместителя в углеводородный цикл повышает кольцевую поправку на такую же величину, как и при вхождении первого. Таким образом в случае двухзамещенных бензольных углеводородов величина парахора группировки $C_6H_4{<}^{(C)}_{(C)}$ равна сумме составляющих ее стандартных значений

$$4\,(C)-CH=(C)+2\,(C)-\underset{\underset{(C)}{/}}{C}=(C)+2\cdot 1{,}9$$

Таблица 2

Парахоры моноалкилбензолов с разветвленной боковой цепью в сравнении с вычисленными

Углеводород	Станд. значение С. З.	Поправка П. Р.	Парахор: P вычислено	Парахор: P найдено	Расхожд. в %	Поправки
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	320,9	1,0	321,9	321,6	—0,1	—1,7; $n=2$
$C_6H_5CH_2CH(CH_3)_2$	359,6	1,3	360,9	360,4	—0,1	—2,8; $n=3$
$C_6H_5CH(CH_3)C_2H_5$	359,6	1,3	360,9	360,3	—0,2	—2,8; $n=3$
$C_6H_5C(CH_3)_3$	356,3	1,3	357,6	357,8	+0,1	—1,7; $n=2$
$C_6H_5CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	398,7	1,6	400,3	400,4	+0,0	—3,5; $n=4$
$C_6H_5C(CH_3)_2C_2H_5$	395,0	1,6	396,6	396,6	±0,0	—2,8; $n=3$
$C_6H_5C(C_2H_5)_2CH_3$ [12]	434,8	1,9	436,7	436,8	+0,0	—2,8; $n=3$
$C_6H_5C(C_2H_5)_3$ [12]	474,6	2,3	476,9	476,6	—0,1	—2,8; $n=3$
$C_6H_5C(CH_3)(C_2H_5)C_3H_7$ [12]	473,9	2,3	476,2	477,0	+0,2	—3,5; $n=4$
$C_6H_5C(CH_3)_2CH(CH_3)C_2H_5$ [12]	471,7	2,3	474,0	474,6	+0,1	—3,5; $n=4$
$C_6H_5C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)_2$ [12]	471,7	2,3	474,0	476,0	+0,4	—3,5; $n=4$
$C_6H_5C(CH_3)_2C(CH_3)_3$ [12]	468,0	2,3	470,3	472,3	+0,4	—2,8; $n=3$
$C_6H_5C(CH_3)_2CH(CH_3)C_3H_7$ [13]	510,9	2,7	513,6	514,7	+0,2	—4,1; $n=5$
$C_6H_5C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)C_2H_5$ [13]	510,9	2,7	513,6	514,5	+0,2	—4,1; $n=5$
$C_6H_5C(CH_3)_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ [13]	510,9	2,7	513,6	514,1	+0,1	—4,1; $n=5$
$C_6H_5C(CH_3)_2CH(C_2H_5)_2$ [13]	511,4	2,7	514,2	512,1	—0,4	—3,5; $n=4$
$C_6H_5C(CH_3)_2C(CH_3)_2C_2H_5$ [13]	507,0	2,6	509,7	508,4	—0,2	—3,5; $n=4$
$C_6H_5C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3$ [13]	507,0	2,6	509,7	510,3	+0,1	—3,5; $n=4$

Среднее расхождение ± 0,15%

Принимая это стандартное значение группировки $C_6H_4\langle^{(C)}_{(C)}$ на основании появившихся недавно наиболее точных из имеющихся в литературе данных по парахорам бензольных углеводородов с двумя и тремя боковыми цепями [6] и наших данных для двух углеводородов этого типа, величины о-, м- и п-поправок, выведенные Гиблингом, следует изменить и принять их, как это указывалось в предыдущем сообщении [2], равными о-3,5; м-1,3; п-1,2.

Из рассмотрения парахоров три-, тетра- и пентаметилбензолов (табл. 3) следует, что вхождение каждого последующего заместителя в ароматическом ядре увеличивает кольцевую поправку на 1,9. На этом основании стандартные значения парахоров группировок

$$(C)-C_6H_3\langle^{(C)}_{(C)}, \quad {}^{(C)}_{(C)}\rangle C_6H_2\langle^{(C)}_{(C)} \quad и \quad {}^{(C)}_{(C)}\rangle C_6H\langle^{(C)}_{(C)}{}^{(C)}$$

следует принять равными сумме составляющих их стандартных значений $(6-m)\,(C)-CH=(C)+m\,(C)=C\langle^{(C)}_{(C)}+1{,}9m$ (m — число заместителей), а именно, 158,7; 143,0 и 127,3, соответственно. Следует отметить, что стандартные значения парахоров этих группировок выведены Гиблингом [3] не как сумма составляющих их стандартных значений, а путем необоснованного последовательного уменьшения стандартного значения парахора бензола на соответствующее число атомных парахоров водорода.

Хорошее совпадение парахоров полиалкилбензолов, вычисленных с применением поправки +1,9, на каждый заместитель, входящий в бензольное ядро, и выведенных нами о-, м- и п-поправок, с экспериментально найденными (среднее расхождение +0,1%) иллюстрируется табл. 3.

Таблица 3

Парахоры полиалкилбензолов в сравнении с вычисленными

Углеводород	Стандартное значение С. З.	Поправка ПР	Парахор: P вычислено	Парахор: P найдено	Расхождение в %	Поправки
о-$C_6H_4(CH_3)_2$ [6]	281,2	0,8	282,0	282,4	+0,1	—3,5: о
м-$C_6H_4(CH_3)_2$ [6]	283,4	0,8	284,2	284,2	±0,0	—1,3 : м
п-$C_6H_4(CH_3)_2$ [6]	283,5	0,8	284,3	284,4	+0,0	—1,2 : п
о-$C_6H_4(CH_3)C_2H_5$ [6]	319,3	1,0	320,3	319,9	—0,2	—4,1 : о; $n_1=2$
м-$C_6H_4(CH_3)C_2H_5$ [6]	321,5	1,0	322,5	322,8	+0,1	—3,0 : м; $n_1=2$
п-$C_6H_4(CH_3)C_2H_5$ [6]	321,6	1,0	322,6	323,2	+0,2	—2,9 : п; $n_1=2$
о-$C_6H_4(C_2H_5)_2$ [6]	357,4	1,3	358,7	357,6	—0,3	—6,9 : о; n_1, $n_2=2$
м-$C_6H_4(C_2H_5)_2$ [6]	359,6	1,3	360,9	361,0	+0,0	—4,7 : м; n_1, $n_2=2$
п-$C_6H_4(C_2H_5)_2$ [6]	359,7	1,3	361,0	361,3	+0,1	—4,6 : п; n_1, $n_2=2$
п-$C_6H_4(CH_3)CH(CH_3)_2$	359,2	1,3	360,5	360,7	+0,0	—2,1 : п; $n_1=2$
п-$C_6H_4(CH(CH_3)C_2H_5)_2$	512,3	2,6	514,9	515,8	+0,2	—6,8 : п; n_1, $n_2=3$
1,2,3-$C_6H_3(CH_3)_3$ [6]	317,3	1,0	318,3	317,6	—0,2	—7,0 : 2 о
1,2,4-$C_6H_3(CH_3)_3$ [6]	319,5	1,0	320,5	320,3	—0,1	—4,8 : о; м
1,3,5-$C_6H_3(CH_3)_3$ [6]	320,4	1,0	321,4	321,8	+0,1	—0,6 : 3 м
1,2,4,5-$C_6H_2(CH_3)_4$ [14]	354,2	1,3	355,5	355,6*	+0,0	—9,6 : 2 о; 2 м
$C_6H(CH_3)_5$ [14]	388,1	1,5	389,6	390,0*	+0,1	—15,2 : 4 о; м

Среднее расхождение ± 0,1%

Из данных, приведенных в этой таблице для углеводородов, содержащих в бензольном ядре три и более заместителей, следует, что при вычисле-

нии их парахоров поправки на м- и п-положение этих заместителей вводятся лишь в том случае, если в ядре между этими заместителями не имеется других. Так, например, в случае 1,2,4,-триметилбензола вводятся лишь о- и м-поправки и не вводится п-поправка, так же как между заместителями в п-(1,4)-положении имеется еще метильная группа (в положении 2).

Вычисление парахоров ароматических углеводородов с непредельной боковой цепью до сих пор в литературе не обсуждалось, видимо, вследствие отсутствия данных по поверхностному натяжению углеводородов этого типа. Имеющийся в нашем распоряжении обширный экспериментальный материал для непредельных ароматических углеводородов позволяет заполнить этот пробел.

В табл. 4 приводятся найденные парахоры моноалкенилбензолов в сравнении с вычисленными, причем наблюдается хорошее совпадение обеих величин (среднее расхождение $\pm 0,1\%$).

Значения поправок на длину боковой цепи, применявшихся при вычислении парахоров алкенилбензолов, оказались иными, чем в случае алкилбензолов. Эти значения могут быть вычислены из эмпирического уравнения $\Delta_n = -\frac{11,2\,(n-1)}{n+2,7}$, где n — число углеродных атомов в непредельной боковой цепи *. Изменение положения двойной связи в боковой цепи не влияет на величину поправки.

Таблица 4

Парахоры алкенилбензолов в сравнении с вычисленными

Углеводород	Стандартное значение С. З.	Поправка П. Р.	Парахор: P вычислено	Парахор: P найдено	Расхождение в %	Поправки
$C_6H_5CH{=}CH_2$	272,6	0,7	273,3	273,4	+0,0	—1,4; $n=2$
$C_6H_5CH{=}CH{-}CH_3$	310,8	0,9	311,7	312,5	+0,2	—3,0; $n=3$
$C_6H_5CH_2CH{=}CH_2$	310,7	0,9	311,6	311,0	—0,2	—3,0; $n=3$
$C_6H_5C(CH_3){=}CH_2$	310,2	0,9	311,1	310,1	—0,3	—1,4; $n=2$
$C_6H_5CH{=}CH{-}C_2H_5$	349,4	1,2	350,6	350,8	+0,1	—4,2; $n=4$
$C_6H_5CH_2CH{=}CH{-}CH_3$	349,4	1,2	350,6	350,6	±0,0	—4,2; $n=4$
$C_6H_5CH_2CH_2CH{=}CH_2$	349,4	1,2	350,6	350,8	+0,1	—4,2; $n=4$
$C_6H_5CH{=}C(CH_3)_2$	348,3	1,2	349,6	349,6	±0,0	—3,0; $n=3$
$C_6H_5C(CH_3){=}CH{-}CH_3$	348,4	1,2	349,6	349,7	+0,0	—3,0; $n=3$
$C_6H_5CH{=}CH{-}C_3H_7$	388,4	1,5	389,8	389,1	—0,2	—5,0; $n=5$
$C_6H_5CH{=}CH{-}CH(CH_3)_2$	387,0	1,5	388,5	388,6	+0,0	—4,2; $n=4$
$C_6H_5CH{=}C(CH_3)C_2H_5$	387,0	1,5	388,5	388.5	±0,0	—4,2; $n=4$
$C_6H_5C(CH_3){=}C(CH_3)_2$	386,0	1,5	387,5	387,6	+0,0	—3,0; $n=3$
$C_6H_5C(CH_3){=}CH{-}C_2H_5$	387,0	1,5	388,5	387,8	—0,2	—4,2; $n=4$
$C_6H_5C(C_2H_5){=}CH{-}CH_3$	388,0	1,5	389,5	388,7	—0,2	—3,0; $n=3$
$C_6H_5CH{=}C(C_2H_5)_2$	426,8	1,8	428,6	428,6	±0,0	—4,2; $n=4$
$C_6H_5C(CH_3){=}CH{-}CH_2CH(CH_3)_2$	463,4	2,2	465,6	465,7	±0,0	—5,0; $n=5$
$C_6H_5C(C_3H_7){=}CH{-}C_2H_5$	466,6	2,2	468,8	467,6	—0,2	—4,2; $n=4$

Среднее расхождение $\pm 0,1\%$

Для ароматических углеводородов, содержащих в боковой цепи две двойных связи или тройную связь, значения поправок на длину этой

* При пользовании стандартным значением парахора группировки $C_6H_5(C)$ — 190,2, данным Гиблингом, $\Delta_n = -\frac{21\,(n-1,5)}{2\,(n+2)}$.

цепи, как это следует из приведенных в табл. 5 парахоров цис- и транс-1-фенилбутадиена-1,3 и 2-фенил-3-метилбутадиена-1,3 и нескольких фенилалкинов (данные для которых весьма неточны), будут иными, чем для мононепредельных ароматических углеводородов. Величина поправки для 1-фенилбутадиена-1,3, как это следует из табл. 5, имеет порядок — 1,8. Характер поправок, необходимых для вычисления парахоров фенилалкинов и второго фенилалкадиена, остается неясным, и этот вопрос за недостаточностью экспериментальных данных остается пока открытым.

Таблица 5

Парахоры алкадиенил- и алкинилбензолов *

Углеводород	Стандартное значение С. З.	Поправка П. Р.	Парахор: P вычислено	Парахор: P найдено	$P_{выч.} - P_{найд.}$
$C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$-цис	342,6	1,1	343,7	341,9	—1,8
$C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$-транс	342,6	1,1	343,7	341,9	—1,8
$CH_2{=}C(C_6H_5)C(CH_3){=}CH_2$	378,0	1,4	379,4	373,7	—5,7
$C_6H_5C{\equiv}CH$ [15]	380,8	0,6	262,8	265,3	+2,5
$C_6H_5C{\equiv}C{-}C_3H_7$ [16]	380,8	1,4	382,2	385,5	+3,6
$C_6H_5C{\equiv}C{-}C_4H_9$ [16]	420,6	1,7	422,3	423,4	+1,1

* При вычислении парахоров алкинилбензолов стандартные значения группировок (C)—C≡CH и (C) C≡C—(C) были нами вычислены из литературных данных для ацетиленовых углеводородов [17] и принимались равными 72,2 и, соответственно, 56,0.

Таким образом, на основании рассмотренных нами парахоров ряда одноядерных ароматических углеводородов показано, что последние могут быть вычислены с точностью ошибки измерений методом групповых парахоров как сумма соответствующих стандартных значений. При этом кольцевая поправка ароматического ядра равна нулю, а вхождение каждой боковой цепи увеличивает парахор на 1,9.

Предложены следующие исправленные стандартные значения групповых парахоров бензольных колец в одноядерных ароматических углеводородах, определяемые как сумма

$$(6-m)\,(C){-}CH{=}(C) + m\,(C){=}C\begin{smallmatrix}(C)\\(C)\end{smallmatrix} + 1{,}9m + \sum_{m}\Delta_n;$$

$$C_6H_5{-}(C)\ 190{,}0 + \Delta_n;\quad C_6H_4\begin{smallmatrix}(C)\\(C)\end{smallmatrix}\ 174{,}3 + \sum_{m=2}\Delta_n;$$

$$(C){-}C_6H_3\begin{smallmatrix}(C)\\(C)\end{smallmatrix}\ 158{,}7 + \sum_{m=3}\Delta_n;$$

$$\begin{smallmatrix}(C)\\(C)\end{smallmatrix}C_6H_2\begin{smallmatrix}(C)\\(C)\end{smallmatrix}\ 143{,}0 + \sum_{m=4}\Delta_n;$$

$$\begin{smallmatrix}(C)\\(C)\end{smallmatrix}C_6H\begin{smallmatrix}(C)\\(C)\\(C)\end{smallmatrix}\ 127{,}3 + \sum_{m=5}\Delta_n;$$

$$\begin{smallmatrix}(C)\\(C)\\(C)\end{smallmatrix}C_6\begin{smallmatrix}(C)\\(C)\\(C)\end{smallmatrix}\ 111{,}6 + \sum_{m=6}\Delta_n;\quad C_6H_5{-}O{-}(C)\ 209{,}9 + \Delta_n,$$

где $\Delta_n = -\frac{7,9(n-1)}{(n+2,7)}$ для насыщенной боковой цепи и $\Delta_n = -\frac{10,8(n-1,4)}{n+2,7}$ для мононепредельной боковой цепи, входящей в состав каждого бокового радикала.

Поправки на положение боковых цепей:

$$о - 3,5;\ м - 1,3;\ п - 1,2.$$

Из вычисленных в настоящем сообщении на основании этих данных парахоров одноядерных ароматических углеводородов 56 отличаются от найденных не более чем на ±0,2% и лишь 5 отличаются на ± 0,3—0,4%.

Таблица 6

Физические константы ароматических углеводородов, применявшихся для измерений

Углеводород	Т. кип. °C	Давление мм рт. ст.	n_D^{20}	Плотность d_4^{20}	Поверх. нат. γ^{20}
C_6H_6	80,1	761,0	1,5011	0,8790	28,87
$C_6H_5CH_3$	110,7	765,6	1,4968	0,8666	28,55
$C_6H_5C_2H_5$	136,2	763,1	1,4959	0,8670	29,03
$C_6H_5C_4H_9$	181,2	767,0	1,48988	0,8597	29,10
$C_6H_5C_6H_{13}$	94,0	9	1,48755	0,8602	29,98
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	152,4	760,5	1,4913	0,8618	28,27
$C_6H_5CH_2CH(CH_3)_2$	172,7	760,4	1,4865	0,8530	27,51
$C_6H_5CH(CH_3)C_2H_5$	174,0	771,6	1,4902	0,8620	28,64
$C_6H_5C(CH_3)_3$	168,4	756,0	1,49215	0,8668	28,52
$C_6H_5CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	197,2	755,6	1,48572	0,8542	28,34
$C_6H_5C(CH_3)_2C_2H_5$	188,5	751,0	1,49468	0,8679	29,02
п-$CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$	175,2—176,2	765	1,49616	0,8667	29,44
п-$C_6H_4(CH(CH_3)C_2H_5)_2$	237,7—238,7	757	1,49072	0,8628	29,98
$C_6H_5CH{=}CH_2$	28,8	9	1,5469	0,9060	32,00
$C_6H_5CH{=}CH{-}CH_3$	176,2	754,0	1,5491	0,9139	34,12
$C_6H_5CH_2CH{=}CH_2$	158,6	767,0	1,51103	0,8920	30,37
$C_6H_5C(CH_3){=}CH_2$	60,6	17	1,53854	0,9103	32,56
$C_6H_5CH{=}CH{-}C_2H_5$	196,2	755,4	1,53340	0,8965	32,01
$C_6H_5CH_2CH{=}CH{-}CH_3$	177—178	758	1,50779	0,8861	30,48
$C_6H_5CH_2CH_2CH{=}CH_2$	177,5	763,5	1,50792	0,8834	30,19
$C_6H_5CH{=}C(CH_3)_2$	184,3	770,8	1,52967	0,8983	31,86
$C_6H_5C(CH_3){=}CH{-}CH_3$	54,5	1,5	1,5345	0,9102	33,61
$C_6H_5CH{=}CH{-}C_3H_7$	73,7	2	1,53036	0,9024	33,23
$C_6H_5CH{=}CH{-}CH(CH_3)_2$	206,5	767,7	1,52621	0,8907	31,40
$C_6H_5CH{=}C(CH_3)C_2H_5$	202,0	758,6	1,52208	0,8937	31,80
$C_6H_5C(CH_3){=}C(CH_3)_2$	190,8	759,5	1,5204	0,8975	32,04
$C_6H_5C(CH_3){=}CH{-}C_2H_5$	88,8	15	1,5220	0,8984	32,25
$C_6H_5C(C_2H_5){=}CH{-}CH_3$	86—87	15	1,5304	0,9075	33,87
$C_6H_5CH{=}C(C_2H_5)_2$	108,0	20	1,5159	0,8908	32,22
$C_6H_5C(CH_3){=}CHCH_2CH(CH_3)_2$	121,9	20	1,51800	0,8856	31,38
$C_6H_5C(C_3H_7){=}CH{-}C_2H_5$	67,5	2	1,51641	0,9013	34,20
$C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$-цис	76,9	3	1,60948	0,9334	36,15
$C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$-транс	69,2	4	1,60852	0,9338	36,21
$CH_2{=}C(C_6H_5)C(CH_3){=}CH_2$	60,7	4	1,54000	0,9497	36,59

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поверхностное натяжение измерялось при 20,00±0,02° методом максимального давления пузырьков в модернизированном приборе нашей конструкции (23). Давление измерялось при помощи наклонного микроманометра МФУ-3, снабженного скользящей вдоль шкалы короткофокусной лупой. Измерения проводились параллельно двумя капиллярными кончиками. В качестве стандартной жидкости был взят тщательно очищенный бензол (см. ниже), поверхностное натяжение которого, измеренное по сравнению с водой — бидестиллатом (γ^{20} 72,75 дин·см$^{-1}$), было равно 27,87 дин·см$^{-1}$.

Точность измерений $\pm 0,05$ дин·см$^{-1}$. Плотности определялись при этой же температуре при помощи пикнометров типа Бирона (в некоторых случаях типа Реньо) емкостью около 5 мл. Точность измерений $\pm 0,0002$ г/мл.

Ароматические углеводороды, парахоры которых приводятся в настоящем сообщении, получались и очищались следующим образом.

Бензол. Продажный криоскопический бензол, свободный от тиофена, несколько раз промывался концентрированной серной кислотой (*d* 1,84), водой, концентрированным раствором щелочи и снова водой. После сушки над хлористым кальцием и затем над натрием бензол перегонялся над натрием на колонке. Полученный таким образом препарат подвергался трехкратному фракционированному вымораживанию, после чего имел т. пл. $+5,50°$.

Толуол. Препарат химически чистый несколько раз промывался концентрированной серной кислотой, водой, раствором щелочи и снова водой, сушился над хлористым кальцием и затем над натрием. Обработанный таким образом углеводород был дважды перегнан на колонке над металлическим натрием, причем для измерения констант собиралась постоянно кипящая средняя фракция. Таким же образом очищались все нижеуказанные алкилбензолы.

Этилбензол. Получался восстановлением ацетофенона амальгамированным цинком и соляной кислотой.

Бутилбензол, гексилбензол, изобутилбензол, изоамилбензол получались действием металлического натрия на эквимолекулярную смесь бромбензола и соответствующего бромистого алкила в среде кипящего бензола.

Изопропилбензол, втор.-бутилбензол, трет.-бутилбензол, трет.-амилбензол и дивтор.-бутилбензол синтезированы алкилированием бензола соответственно изопропиловым, н-бутиловым, изобутиловым и изоамиловым спиртами в присутствии серной кислоты. Аналогично, алкилированием толуола изопропиловым спиртом получен п-метилизопропилбензол. Б. В. Иоффе предоставил в наше распоряжение указанные шесть углеводородов, за что автор приносит ему глубокую благодарность.

Стирол получался декарбоксилированием коричной кислоты и очищался трехкратной перегонкой на колонке в атмосфере CO_2 в вакууме 45 мм.

2-фенилбутен-2 и 2-метил-3-фенилбутен-2 получены и очищены ранее описанным нами путем [18].

2-фенилпентен-2, 3-фенилпентен-2 и 2-метил-3-фенилбутадиен-1,3 получены путем, указанным в одной из наших работ [19], и очищены перегонкой в вакууме в атмосфере CO_2 на колонке.

1-фенилбутен-1, 1-фенилбутен-2, 1-фенилбутен-3 и 1-фенилбутадиен-1,3 получены и очищены указанным нами путем [20].

2-метил-1-фенилпропен-1, 1-фенилпропен-1 и 2-фенилпропен-2 также получены и очищены ранее указанным путем [21].

2-фенилпропен-1 синтезирован дегидратацией в присутствии иода диметилфенилкарбинола и очищался повторной перегонкой на колонке в вакууме в атмосфере CO_2.

1-фенилпентен-1, 3-метил-1-фенилбутен-1, 2-метил-1-фенилбутен-1 синтезированы и очищены описанным ранее путем [22].

2-этил-1-фенилбутен-1, 5-метил-2-фенилгексен-2 и 4-фенилгептен-3 получены дегидратацией соответствующих третичных ароматических спиртов, полученных по Гриньяру, при помощи щавелевой или фосфорной кислоты. Очищались обработкой щелочью и затем на холоду металлическим натрием и перегонкой в вакууме над натрием на колонке в атмосфере CO_2.

Физические константы всех вышеуказанных углеводородов сведены в табл. 6.

ВЫВОДЫ

1. Измерены парахоры 34 ароматических углеводородов с насыщенной и ненасыщенной боковой цепью.

2. Рассмотрены собственные и литературные данные по парахорам одноядерных ароматических углеводородов. Вычислены новые точные стандартные значения групповых парахоров и поправки на влияние боковых заместителей, позволяющие вычислять парахоры ароматических углеводородов указанного типа по методу групповых значений с точностью ошибки измерений ($\pm 0,1$—$0,2\%$).

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 18.IV.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Воронков, Журн. физ. химии, **23**, 1311, 1949.
2. М. Г. Воронков, Журн. физ. химии, **26**, 244, 1952.
3. T. W. Gibling, Journ. Chem. Soc., 661, 1942.
4. A. I. Vogel, Journ. Chem. Soc., 1833, 1948.
5. W. V. Bhagwat, S. O. Shukla, Journ. Indian Chem. Soc., **22**, 52, 111, 113, 115, 222, 1945; ср. также W. V. Bhagwat, C. V. Bakore, Journ. Indian Chem. Soc., **25**, 175, 261, 1948.
6. R. E. Donaldson, O. R. Quayle, Journ. Amer. Chem. Soc., **72**, 351, 1950.
7. T. W. Gibling, Journ. Chem. Soc., 299, 1941.
8. A. I. Vogel, Journ. Chem. Soc., 607, 1948.
9. H. Tschamler, Mon., **79**, 162, 1948.
10. H. I. Watermann, J. J. Leendertse, D. W. Van Krevelen, J. Inst. Petr. Res., **25**, 801, 1939.
11. Natl. Bur. Stand. Selected Values of Physical Properties of Hydrocarbons, A. P. I. Project, 44, 1947.
12. R. C. Huston, W. B. Fox, M. N. Binder, Journ. Org. Chem., **3**, 251, 1938.
13. R. C. Huston. R. L. Guile, J J. Sculati, W. N. Wasson, Journ. Org. Chem., **6**, 252, 1940.
14. Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tab. B. IIa, стр. 173.
15. T. H. Vaughn, Journ. Amer. Chem. Soc., **56**, 2064, 1934.
16. R. Truchet, Ann. Chem. Phys., **16**, 309, 1931.
17. F. R. Morehouse, O. Maas, Can. Journ. Res., **5**, 306, 1931; **11**, 637, 1934.
18. А. С. Броун, М. Г. Воронков, Журн. общ. химии, **17**, 1162, 1947.
19. М. Г. Воронков, А. С. Броун, Журн. общ. химии, **18**, 70, 1948.
20. М. Г. Воронков, А. С. Броун, Г. Б. Карпенко, Б. Л. Гольштейн, Журн. общ. химии, **19**, 1357, 1949.
21. М. Г. Воронков, А. С. Броун, Г. Б. Карпенко, Журн. общ. химии, **19**, 1927, 1949
22. М. Г. Воронков, Б. Л. Гольштейн, Журн. общ. химии, **20**, 1218, 1950
23. М. Г. Воронков, Зав. лаб., **13**, 240, 1947

К ВОПРОСУ О ЗНАЧЕНИИ ВЕЛИЧИНЫ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХОДА ГИДРИРОВАНИЯ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

М. И. Боброва

По вопросу о том, чем вызывается селективность при гидрировании смесей, имеется ряд различных точек зрения, но общепринятой нет.

Казалось бы, что в случае каталитического гидрирования селективность имеет место вследствие различия в скорости гидрирования отдельных компонентов смеси и что изучение кинетики гидрирования отдельных компонентов даст возможность предсказать направление и ход гидрирования смесей. Но эта точка зрения оказалась несостоятельной, так как известны случаи, когда в первую очередь гидрируется компонент, имеющий меньшую скорость гидрирования, а во вторую очередь,— компонент с большей скоростью гидрирования.

Не лишено оснований предположение о том, что последовательность в гидрировании определяется тем, что катализатор проявляет в отношении молекул с тройной связью и молекул этиленовых производных наибольшую избирательную адсорбционную способность.

Ряд авторов полагает, что, для того чтобы иметь возможность предсказывать порядок распределения водорода между двумя компонентами смеси, необходимо наряду с изучением кинетики гидрирования уделить должное внимание изучению свойств гидрируемых молекул и свойств самого катализатора.

С точки зрения В. В. Ипатьева порядок распределения водорода между химическими сходными компонентами гидрируемой смеси определяется величиной свободной энергии гидрирования отдельных ее компонентов.

Из целого ряда работ В. В. Ипатьева, М. И. Левиной, А. И. Карлблом и И. Ф. Богданова [1, 2] следует, что при гидрировании бинарной смеси однотипных веществ, обладающих различной свободной энергией восстановления, гидрирование этих компонентов происходит раздельно. В первую очередь гидрируется вещество, для которого величина свободной энергии гидрирования больше.

Когда свободная энергия обеих реакций сравняется, происходит одновременное восстановление обоих компонентов смеси таким образом, что соотношение концентраций непредельных соединений и продуктов их гидрирования в каждый момент времени удовлетворяет следующему уравнению

$$K = \frac{[A]\,[BH]}{[B]\,[AH]},$$

где K — константа гидрирования двойной смеси, $[A]$ — концентрация непредельного соединения одного из компонентов, $[B]$ — концентрация второго компонента смеси, $[AH]$ и $[BH]$ — концентрации соответствующих продуктов гидрирования.

Величина окислительно-восстановительного потенциала системы определяется из уравнения:

$$E^0 = -\frac{\Delta F^0}{23068 \cdot n},$$

где E° — нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы, ΔF° — изменение свободной энергии системы, 23068 — переводный коэффициент из джоулей в калории.

Если окислителем и восстановителем являются незаряженные молекулы, электродную реакцию можно представить следующим образом:

$$R + nH^+ + ne \rightleftharpoons RH_n.$$

Если реакция обратима на ртутном капельном электроде [3], то потенциал последнего будет:

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{n} \lg \frac{c^0_{RH_n} \cdot f_{RH_n}}{c^0_R \, (c^0_{H^+})^n f_R},$$

где E^0 — нормальный потенциал, $c^0_{RH_n}$ — концентрация восстановленной формы, c^0_R — концентрация окисленной формы.

Так как

$$i_{d\,(c)} = k_R \cdot c_R \text{ и } i_{d\,(a)} = k_{RH_n} \cdot c_{RH_n},$$

то при восстановлении на ртутном капельном электроде и наличии в исследуемой среде одновременно и окислителя и восстановителя потенциал капельного электрода равен:

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{n} \lg \frac{k_R \cdot f_{RH_n}}{k_{RH_n} \cdot f_R} + 0,0591 \lg c^0_{H^+} - \frac{0,0591}{n} \lg \frac{i - i_{d\,(a)}}{i_{d\,(c)} - i},$$

где $i_{d\,(c)}$ и $i_{d\,(a)}$ — соответственно диффузионные катодный и анодный токи, f_{RH_n} и f_R — коэффициенты активности восстановленной и окисленной формы, k_{RH_n} и k_R — константы.

Потенциал полуволны $[E_{1/2}]$, соответствующий моменту, когда $i = \frac{i_d}{2}$, связан с равновесным окислительно-восстановительным потенциалом $[E^0]$ следующим образом

$$E_{1/2} = E^0 - \frac{0,0591}{n} \lg \frac{k_R \cdot f_{RH_n}}{k_{RH_n} \cdot f_R} - 0,0591 \text{ pH}.$$

Таким образом уравнение полярографической волны для случая восстановления приобретает вид:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,0591}{n} \lg \frac{i}{i_d - i}.$$

Величина констант k_R и k_{RH_n} находится в зависимости от свойств капилляра и скорости вытекания ртути. Согласно уравнению Ильковича величина k_R и k_{RH_n} прямо пропорциональна корню квадратному из коэффициентов диффузии $[D]$.

Ввиду того что обычно для исследования органических веществ используются очень разбавленные растворы, можно считать, что $f_R \approx f_{RH_n}$, $D_R \approx D_{RH_n}$. Механизм процесса восстановления на ртутном капельном катоде можно представить [4] следующим образом: молекулы органических соединений диффундируют к ртутному капельному катоду, абсорбируются на поверхности последнего и в значительной степени деформируются. Отрицательно заряженный неустойчивый комплекс взаимодействует с ионами водорода или молекулами воды.

В кислой среде реакция протекает согласно уравнению

$$R^{-n} + n\,H^+ = RH_n$$

или в молекулярной форме

$$R + nH^+ + ne = RH_n,$$

где R — молекула восстанавливающегося вещества.

Водородный ион восстанавливается и переходит в атом, который связывается молекулой органического вещества.

В щелочном растворе имеет место реакция:

$$R^{n-1} + nH_2O = RH_n + nOH^-.$$

Для процессов, протекающих согласно второму уравнению [5, 6], характерно постоянство $E_{1/2}$ при изменении $[H^+]$ или некоторое смещение в более положительную область. Для процесса, протекающего согласно первому уравнению, наоборот, $E_{1/2}$ является функцией $[H^+]$ и смещается в область более отрицательных значений при возрастании pH фона [7, 8].

Во многих случаях, для необратимых процессов восстановления соблюдается следующая, установленная экспериментально зависимость силы тока от потенциала:

$$i = kc^0 e^{\alpha \frac{FE}{RT}},$$

где c^0 — концентрация восстанавливающегося вещества на электродной поверхности.

В опытах с капельным электродом в этом случае:

$$c^0 = k'(i_d - i),$$

$$i = k''(i_d - i)\, e^{\alpha \frac{FE}{RT}}$$

или

$$\ln \frac{i}{i_d - i} = \text{const} + \frac{\alpha FE}{RT}$$

и

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i}{i_d - i},$$

где E — потенциал в любой точке вольтамперной характеристики, $E_{1/2}$ — потенциал полуволны, i — предельный ток, i_d — диффузионный ток.

Потенциал полуволны $E_{1/2}$ не зависит от концентрации [9].

Критерием обратимости катодного процесса на ртутном капельном электроде является соответствие хода вольтамперной характеристики с рассчитанным теоретически.

Во многих случаях восстановления органических веществ получается вольтамперная характеристика ступенчатой формы. Можно предположить, что в таких случаях [10], в целом необратимых, имеет место обратимая ступень восстановления. Первая ступень в случаях необратимого восстановления [7] может быть обратима и мгновенна, в то время как следующая ступень — необратима и протекает достаточно медленно, вследствие чего доступна измерениям. Полярограмма записывает обратимую часть процесса.

Можно предположить [11], что имеются случаи, когда электродная реакция обратима, но реакция в целом необратима. Например A, обратимо превращаемая в B, а B, в свою очередь, необратимо (неэлектрохимически) превращаемая в C.

Потенциал катодной волны определяется уравнением обратимой реакции:

$$A + 2H^+ + 2e \rightleftarrows B + H_2O,$$

$$E = \text{const} - \frac{0{,}0591}{n} \lg \frac{c_B^0}{c_A^0} + 0{,}0591 \lg c^0_{H^+}.$$

В буферных растворах $c^0_{H^+} = c_{H^+}$, т. е. концентрация водородных ионов у поверхности капли равна таковой во всей массе раствора, а $c^0_A = \frac{i_d - i}{k_A}$, концентрация B на поверхности электрода неизвестна, так как B превращается в конечный продукт C. Скорость этого превращения пропорциональна концентрации B.

Отсюда следует, что $c^0_B = \alpha c^0_C$. В свою очередь c^0_C пропорциональна току i, поэтому $i = k' c^0_B = \frac{k'}{\alpha} c^0_B$ или $c^0_B = \frac{\alpha i}{k'}$.

Так как A и C имеют примерно одинаковый молекулярный объем, то $k \approx k'$.

Таким образом для данного случая

$$E = \text{const} - \frac{0{,}0591}{2} \lg \left[\frac{i}{(i_d - 1)} \cdot \frac{k_A}{k'} \right] + 0{,}0591 \lg c_{H^+}$$

или при данном pH:

$$E_{1/2} = \text{const} - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{k_A}{k'}.$$

Следовательно, $E_{1/2}$ включает константу скорости превращения B и C, т. е. α.

В согласии с последним уравнением было найдено, что потенциал полуволны анодных волн оксихроманов и кумаронов не зависел от концентрации.

В случае катодного восстановления бензохинона в хорошо забуференных растворах подъемы катодной и анодной части волны идентичны друг другу [12, 13].

В нашей работе исследован порядок распределения водорода между компонентами трех бинарных смесей хинонов при гидрировании их на платиновом катоде и платиновом катализаторе. Полученные значения нормального окислительно-восстановительного потенциала $[E_0]$ сопоставлены со значениями потенциала полуволны $[E_{1/2}]$. Первая часть работы посвящена определению порядка гидрирования на платиновом катоде следующих бинарных смесей:

1. Бензохинон + толухинон.
2. Толухинон + дурохинон.
3. Бензохинон + дурохинон.

Во второй части излагаются работы по каталитическому гидрированию названных бинарных смесей хинонов на платиновом катализаторе.

Для выбранных нами объектов работы опубликованы следующие данные по свободной энергии гидрирования [14, 15, 16, 17] для систем:

бензохинон + $H_2 \rightleftarrows$ бензогидрохинон $\Delta F^0 = 32300$ кал, $E^0 = 0{,}711$ V;

толухинон + $H_2 \rightleftarrows$ толугидрохинон $\Delta F^0 = 30270$ кал, $E^0 = 0{,}656$ V;

дурохинон + $H_2 \rightleftarrows$ дурогидрохинон $\Delta F^0 = 21500$ кал, $E^0 = 0{,}466$ V.

Если подвергать восстановлению смесь бензохинона и толухинона, то, согласно высказанной выше точке зрения, можно ожидать, что при действии восстановителя в первую очередь должен восстанавливаться компонент, обладающий более положительным окислительно-восстановительным потенциалом, т. е. бензохинон. Восстановление толухинона может начаться лишь тогда, когда свободные энергии реакции гидрирования бензо- и толухинонов сравняются. При этом

$$E_1 = E_2$$

$$0{,}711 + 0{,}029 \lg \frac{[\text{бензохинон}]\,[\text{H}]^2}{[\text{бензогидрохинон}]} = 0{,}656 + 0{,}029 \lg \frac{[\text{толухинон}]\,[\text{H}]^2}{[\text{толугидрохинон}]}$$

или же

$$\frac{0{,}656-0{,}711}{0{,}029}=\lg\frac{[\text{бензохинон}]}{[\text{бензогидрохинон}]}\cdot\frac{[\text{толугидрохинон}]}{[\text{толухинон}]}.$$

Тогда константа гидрирования смесей бензо- и толухинонов

$$K=\frac{[\text{бензохинон}]}{[\text{бензогидрохинон}]}\cdot\frac{[\text{толугидрохинон}]}{[\text{толухинон}]}=1{,}3\cdot10^{-2}.$$

Такое высокое значение константы указывает на то, что в данном случае селективность в гидрировании этой смеси не должна иметь места.

Ход изменения окислительно-восстановительных потенциалов в зависимости от изменения в этой системе соотношения количеств бензо- и толухинонов и бензо- и толугидрохинонов теоретически нами рассчитан; результаты расчетов представлены в табл. 1

Таблица 1

Теоретический ход изменения величин потенциалов электрода в растворах бензохинона и толухинона при реакции гидрогенизации

Количество восстановленного хинона в %	Соотношение количеств хинона и гидрохинона $\frac{[\text{хинон}]}{[\text{гидрохинон}]}$	Потенциал E в вольтах	
		$\frac{[\text{бензохинон}]}{[\text{бензогидрохинон}]}$	$\frac{[\text{толухинон}]}{[\text{толугидрохинон}]}$
0,001	10^5	0,856	0,768
0,1	10^3	0,798	0,711
1,0	10^2	0,769	0,681
9,0	10	0,740	0,652
25,0	3	0,725	0,638
50,0	1,0	0,711	0,623
75,0	0,3	0,696	0,603
85,0	0,177	0,689	0,601
99,0	10^{-2}	0,653	0,566
99,9	10^{-3}	0,624	0,536
100,0	10^{-5}	0,566	0,478

Как видно из табл. 1, восстановление толухинона должно начаться сразу же после того, как восстановится 1,0% бензохинона, таким образом восстановление бензо- и толухинонов должно проходить практически одновременно.

При восстановлении смеси толу- и дурохинонов очевидно, что в первую очередь должно начаться восстановление толухинона. Одновременное гидрирование толухинона и дурохинона должно наступить тогда, когда будет справедливо равенство

$$E_2=E_3.$$

Таким образом, константа гидрирования смеси толухинона и дурохинона

$$K=\frac{[\text{толухинон}]}{[\text{толугидрохинон}]}\cdot\frac{[\text{дурогидрохинон}]}{[\text{дурохинон}]}=2{,}8\cdot10^{-7}.$$

Значение константы указывает на то, что восстановление данной смеси должно проходить гораздо селективнее, нежели восстановление смеси бензо- и толухинонов.

Ход изменения окислительно-восстановительных потенциалов в зависимости от изменения соотношения количеств толу- и дурохинонов и толу- и дурогидрохинонов нами представлен в табл. 2.

Таблица 2

Теоретический ход изменения величин потенциалов электрода в растворах толу- и дурохинонов при реакции гидрогенизации

Количество восстановленного хинона в %	Соотношение количеств хинона и гидрохинона $\frac{[хинон]}{[гидрохинон]}$	Потенциал E в вольтах	
		$\frac{[толухинон]}{[толугидрохинон]}$	$\frac{[дурохинон]}{[дурогидрохинон]}$
0,001	10^5	0,768	0,605
0,1	10^5	0,711	0,552
1,0	10^2	0,681	0,523
9,0	10	0,652	0,494
25,0	3,0	0,638	0,479
50,0	1,0	0,623	0,465
75,0	0,3	0,603	0,450
85,0	0,147	0,601	0,445
99,0	10^{-2}	0,566	0,407
99,0	10^{-3}	0,536	0,373
100,0	10^{-5}	0,478	0,320

Как следует из табл. 2, восстановление дурохинона должно начаться лишь тогда, когда 75% толухинона уже прогидрируется.

При восстановлении смеси бензохинона и дурохинона в первую очередь должен восстанавливаться бензохинон; одновременное же восстановление бензо- и дурохинона будет иметь место лишь тогда, когда справедливо будет равенство:

$$E_1 = E_3.$$

Таким образом, константа гидрирования смеси бензо- и дурохинонов

$$K = \frac{[бензохинон]}{[бензогидрохинон]} \cdot \frac{[дурогидрохинон]}{[дурохинон]} = 3{,}3 \cdot 10^{-9}.$$

Такое малое значение константы гидрирования указывает на то, что в этом случае селективность гидрирования должна быть значительно больше, нежели в первых двух случаях.

Ход изменения окислительно-восстановительных потенциалов данной смеси представлен нами в табл. 3.

Таблица 3

Теоретический ход изменения величин потенциалов электрода в растворах бензохинона при реакции гидрогенизации

Количество восстановленного хинона в %	Соотношение количеств хинона и гидрохинона $\frac{[хинон]}{[гидрохинон]}$	Потенциал E в вольтах	
		$\frac{[бензохинон]}{[бензогидрохинон]}$	$\frac{[дурохинон]}{[дурогидрохинон]}$
0,001	10^5	0,856	0,605
0,1	10^3	0,798	0,552
1,0	10^2	0,769	0,523
9,0	10	0,740	0,494
25,0	3,0	0,725	0,479
50,0	1,0	0,711	0,465
75,0	0,3	0,696	0,450
85,0	0,177	0,689	0,445
99,0	10^{-2}	0,653	0,407
99,9	10^{-3}	0,624	0,373
100,0	10^{-5}	0,566	0,320

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

Объекты работы и их характеристики

Нами исследованы бензохинон, толухинон, дурохинон и соответствующие им гидрохиноны.

Бензохинон мы получали окислением бензогидрохинона бихроматом калия, очищали перекристаллизацией из раствора этилового спирта. Температура плавления $t° = 114{,}5°$.

Толухинон получали окислением ортотолуидина при помощи двуокиси марганца в присутствии серной кислоты по методу Кларка. Перекристаллизованный из раствора этилового спирта он имел температуру $t° = 71°$.

Дурохинон получали из дурола согласно методу, приведенному в сборнике «Синтезы органических препаратов» под редакцией Адамса, Гильмана и др.

В качестве метода анализа хинонов нами был проверен метод Магима и Вильштеттера [19], а также способ анализа гидрохинонов Виланда [20]. Полученные данные позволили убедиться в непригодности этих методов для отдельных хинонов или суммы двух хинонов и соответственно отдельных гидрохинонов или суммарного количества двух гидрохинонов. Поэтому для этой цели нами был избран метод электрометрического титрования бензо-, толу- и дурохинонов раствором треххлористого титана.

Известно [14], что при титровании хинона раствором треххлористого титана в кислом растворе имеет место следующая реакция:

$$C_6H_4O_2 + 2\,Ti^{+3} + 2H^+ = C_6H_4\,(OH)_2 + 2\,Ti^{+4}.$$

Из этого уравнения следует, что процесс титрования смеси хинонов раствором треххлористого титана в основном сводится к распределению водорода между гидрируемыми хинонами. Очевидно, что раздельно определить этим путем хиноны в смеси возможно будет только при условии достаточно большой разности в окислительно-восстановительных потенциалах взятых компонентов.

В качестве растворителя, в котором растворялись взятые для катодного восстановления хиноны, в ряде опытов употреблялся этиловый спирт, подкисленный соляной кислотой, взятой в большом избытке. Иногда катодный раствор представлял собой ацетатный буфер с растворенными в этиловом спирте хинонами.

Порядок титрования

Периодически процесс катодного гидрирования прерывался, из катодного пространства пипеткой бралась проба в количестве 10—20 см³ и наливалась в стаканчик для титрования, куда затем приливалось 12—28 см³ HCl разведения 1 : 13, что обеспечивало относительно устойчивую концентрацию водородных ионов при титровании и буферный раствор. В отдельных случаях работали без буферного раствора только с избытком кислоты. Стаканчик закрывали пробкой, в отверстие которой вставлялись: индикаторный электрод, мешалка, трубка для подвода CO_2, носик бюретки с раствором $TiCl_3$ и кончик электролитического мостика.

Каломельный полуэлемент и индикаторный электрод подключали к потенциометру, пускали ток CO_2 и включали мотор, приводящий в действие мешалку, затем титровали.

Предварительным титрованием отдельных хинонов определяли величину окислительно-восстановительного потенциала каждого из исследуемых хинонов.

Зная исходные количества хинонов и количества хинонов, находящихся в пробе в момент титрования ее, подсчитываем, какое количество каждого хинона прогидрировалось к моменту взятия пробы. Так как известно, что количество образовавшихся гидрохинонов эквивалентно израсходовавшемуся на них хинону, то нетрудно определить состав взятой «пробы» полностью.

Экспериментальные данные по титрованию раствором хлористого титана

При сравнении кривых рис. 1, 2 и 3 видно, что порядок распределения водорода между ионами определяется величиной потенциала отдельных компонентов смеси.

Другим методом контроля хода катодного процесса являлось непосредственное измерение окислительно-восстановительного потенциала платинового электрода, находящегося в восстанавливаемой среде во время процесса катодного гидрирования.

---

* Основная часть экспериментального материала из диссертации автора [18].

При изучении процесса гидрирования отдельных хин нов анализ катодного раствора осуществлялся также и при помощи титрования проб катодного раствора раствором иода с индикатором — крахмалом.

Состав катодного раствора

Чтобы иметь возможность сравнивать результаты гидрирования всех трех смесей, нами были избраны одинаковые условия гидрирования.

Состав раствора в катодном пространстве: 0,00005—0,00001 г-мол дурохинона и 0,00001 г-мол бензохинона растворялись в 14—28 см³ 95% этилового спирта. В этот раствор добавлялось 10 см³ HCl 1 : 4. Раствор готовился сразу для 5—10 опытов.

В ряде случаев использовался ацетатный буфер.

В качестве катода служила платиновая спираль, в качестве анода — платиновая сетка. Катод и анод помещались в двух различных стаканах емкостью 200 см³, соединенных между собой электролитическим мостиком. Электролиз велся при постоянном помешивании.

Экспериментальные данные по катодному гидрированию

Из сопоставления кривых рис. 1 и 4, 2 и 5, 3 и 6 следует, что при катодном гидрировании смесей бензохинон — толухинон, толухинон — дурохинон, бензохинон — дурохинон характер распределения водорода между компонентами смеси соответствует тому, который предусмотрен теорети-

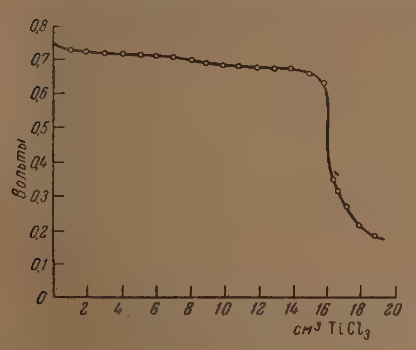


Рис. 1. Электрометрическое титрование смеси бензо- и толухинонов раствором $TiCl_3$

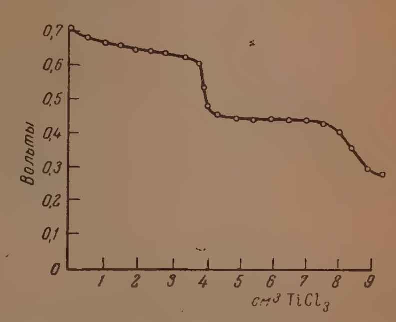


Рис. 2. Электрометрическое титрование смеси толу- и дурохинонов раствором $TiCl_3$

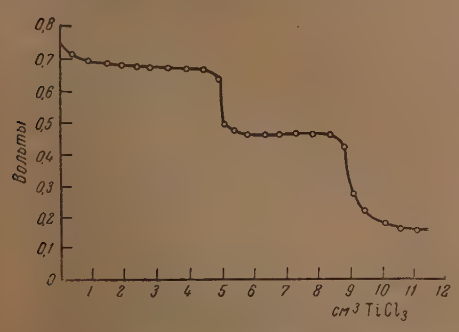


Рис. 3. Электрометрическое титрование смеси бензо- и дурохинонов раствором $TiCl_3$

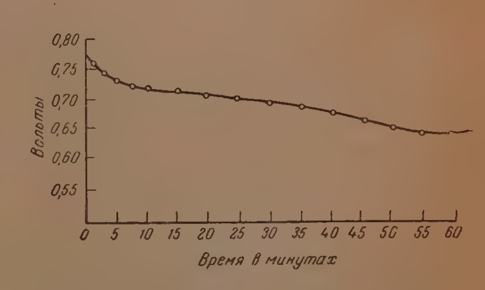


Рис. 4. Катодное гидрирование смеси бензо- и толухинонов

ческими соображениями, положенными в основу этой работы, а именно: бензохинон и толухинон, свободные энергии гидрирования которых отличаются друг от друга очень незначительно, гидрируются одновременно.

Толу- и дурохиноны, отличающиеся друг от друга по величине свободной энергии гидрирования значительно больше, чем компоненты первой смеси, гидрируются раздельно. В первую очередь гидрируется толухинон, имеющий бо́льшую величину свободной энергии реакции, и, когда его гидрирование пройдет на 75%, начинает гидрироваться дурохинон.

Бензо- и дурохиноны гидрируются раздельно. В первую очередь, гидрируется бензохинон, имеющий большую свободную энергию гидрирования, и, когда он полностью восстановится, начинает гидрироваться дурохинон. Установлено, что скорости гидрирования бензохинона и дурохинона одинаковы.

Таким образом, порядок распределения водорода между упомянутыми выше бинарными смесями хинонов определяется свободной энергией гидрирования; иными словами, величинами окислительно-восстановительных потенциалов компонентов смеси.

Условия гидрирования на платиновом катализаторе и порядок ведения опыта

Состав и концентрация раствора, подвергаемого гидрированию на платиновом катализаторе, применялись те же, как и при катодном гидрировании, с той разницей, что к подвергаемому гидрированию раствору в данном случае добавляли 0,06 г платиновой черни, приготовленной по способу Вильштеттера.

Гидрирование производили в стаканчике емкостью 150 см^3, куда наливали 60 см^3 гидрируемого раствора, в который всыпали приготовленную навеску платиновой черни. Стаканчик закрывали пробкой, в отверстие которой вставляли: платиновый электрод в виде спирали, трубку для пуска водорода, стеклянную мешалку, кончик электролитического мостика, наполненного соляной кислотой разбавления 1 : 13. Когда в результате перемешивания катализатор достаточно хорошо распределится в растворе, измеряли потенциал платинового электрода, а затем уже пускали в ход медленный ток водорода. Водород получали электролитическим путем и заранее собирали в газометр.

Очистка водорода от следов кислорода осуществлялась пропусканием тока водорода через нагретую трубку, содержащую платиновую чернь. Скорость тока водорода в течение всего опыта составляла 40 пузырьков в минуту.

Методом контроля за состоянием гидрируемой среды являлось измерение потенциала платинового электрода, которое производилось через 1—2 мин., причем на время измерения ток водорода прекращался, размешивание же нет.

По полученным данным строились кривые.

Обсуждение данных, полученных при гидрировании на платиновом катализаторе

Из сопоставления кривых рис. 4 и 7, 5 и 8, 6 и 9 следует, что характер распределения водорода между компонентами смеси хинонов при гидрировании на платиновом катализаторе и на катоде подобен друг другу и определяется величиной свободной энергии гидрирования хинона.

Так же как в случае катодного гидрирования, при восстановлении хинонов на платиновом катализаторе экспериментальные данные подтверждают теоретические расчеты.

В случае смеси бензохинона и толухинона на платиновом катализаторе происходит одновременно гидрирование двух компонентов смеси. В смеси толу- и дурохинонов в первую очередь начинает гидрироваться толухинон, имеющий бо́льшую свободную энергию гидрирования, нежели дурохинон, а в смеси бензо- и дурохинонов гидрирование идет полностью раздельно.

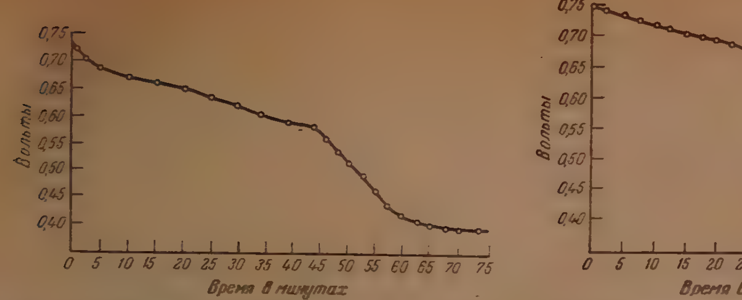


Рис. 5. Катодное гидрирование смеси толу- и дурохинонов (гидрирование дурохинона не доведено до конца)

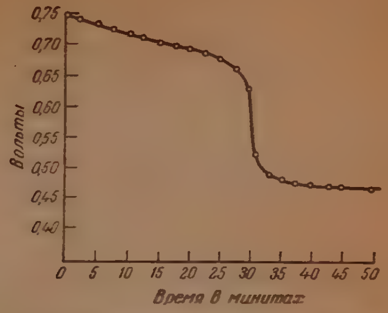


Рис. 6. Катодное гидрирование смеси бензо- и дурохинонов (гидрирование дурохинона не доведено до конца)

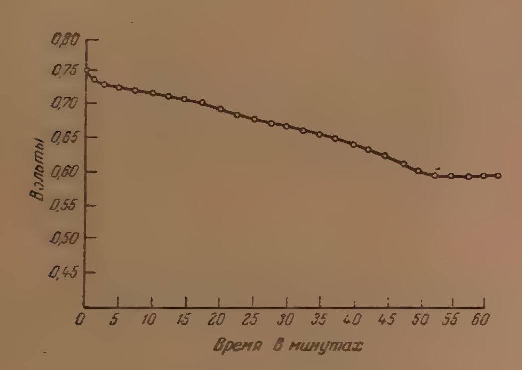


Рис. 7. Гидрирование смеси бензо- и толухинонов на платиновом катализаторе

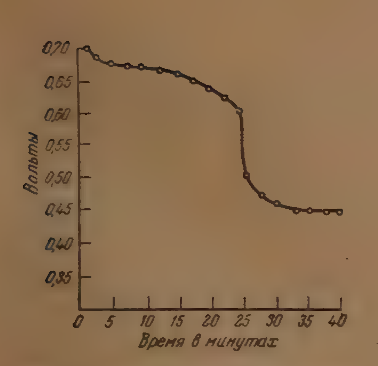


Рис. 8. Гидрирование смеси толу- и дурохинонов на платиновом катализаторе

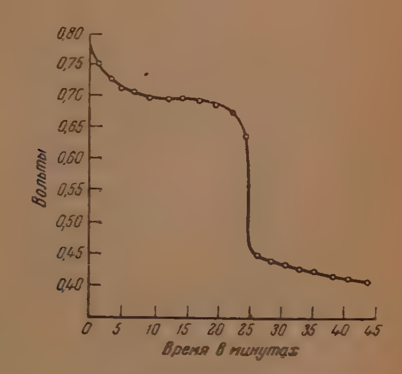


Рис. 9. Гидрирование смеси бензо- и дурохинонов на платиновом катализаторе

Полярографические данные

В табл. 4 представлены теоретические и экспериментальные данные значений нормальных окислительно-восстановительных потенциалов (E^0), значения потенциалов полуволн ($E_{1/2}$), рассчитанных на основании экспериментально полученных нами значений (E^0), а также экспериментальные данные значений потенциалов полуволн [11].

Таблица 4

Название вещества	Значение E^0 в вольтах относ. водородн. электр.		$E_{1/2}$, рассчит. на основ. получен. эксперим. данных	$E_{1/2}$, экпер. определенное
	вычисленн.	эксперим. определ.		
Бензохинон	0,711	0,704	0,385	0,388
Толухинон	0,656	0,645	0,326	0,331
Дурохинон	0,466	0,452	0,133	0,149

Значения $E_{1/2}$ рассчитаны нами по уравнению

$$E_{1/2} = E^0 - 0{,}0591\ \text{pH}.$$

Обсуждение результатов

При сопоставлении значений нормальных окислительно-восстановительных потенциалов, полученных экспериментальным путем, с рассчитанными на основании свободной энергии гидрирования установлена хорошая сходимость экспериментальных данных с теоретически найденными значениями.

Рассчитанные на основании полученных экспериментальным путем данных E^0 значения потенциалов полуволн $E_{1/2}$ соответствуют опытным данным.

ВЫВОДЫ

1. При катодном гидрировании названных трех бинарных смесей хинонов порядок распределения водорода определяется величиной свободной энергии гидрирования или, иными словами, величиной окислительно-восстановительных потенциалов компонентов смеси.

2. При гидрировании названных трех бинарных смесей на платиновом катализаторе порядок распределения водорода между компонентами смеси аналогичен тому, который имеет место при их катодном гидрировании.

3. При гидрировании бинарных смесей на катоде и на платиновом катализаторе можно достигнуть четкой последовательности в гидрировании отдельных ее компонентов, если разность свободных энергий гидрирования компонентов смеси достаточно велика.

4. Потенциалы полуволн ($E_{1/2}$) названных хинонов при одинаковом pH полностью соответствуют величинам их нормальных окислительно-восстановительных потенциалов.

Инженерно-экономический институт
им. В. М. Молотова
Ленинград

Поступила
28. IV. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Ипатьев, М. И. Левина и А. И. Карблом, Успехи химии, 8, 481, 1939.
2. В. В. Ипатьев и И. Ф. Богданов. Журн. общ. химии, **6**, 1651, 1936.
3. T. Heyrovsky, D. Ilkovic, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 7, 198, 1935.
4. М. К. Щенникова и И. А. Коршунов, Журн. физ. химии, **22**, 503, 1948.
5. И. М. Кольтгофф и Дж. Дж. Лингейн, Полярография, ГХИ, 1948.
6. G. Jahoda. Coll., **7**, 415, 1935.
7. И. А. Коршунов и А. С. Кириллова, Журн. общ. химии, 18, 785, 1948.
8. W. P. Davies, D. P. Evans, Journ. Chem. Soc., 546, 1939.
9. K. Wivtz, Z. Electrochem., **44**, 33, 1936.
10. T. B. Conant, Chem. Rev., **3**, 3, 1, 1926.
11. L. Smith, J. M. Klothoff, S. Wawzonck, P. M. Ruoff, Journ. Amer. Chem. Soc., **63**, 1018, 1941.
12. O. H. Müller, J. P. Baumberger, Trans. Amer. Electrochem. Soc., **71**, 169, 181, 1937.
13. O. H. Müller, Chem. Rev., **24**, 95, 1939; Trans. Amer. Chem. Soc., **62**, 2432, 1940.
14. Г. Паркс и Г. Хаффман, Свободные энергии органических соединений, ОНТИ, 1936.
15. А. И. Бродский и Ф. И. Трахтенберг, Журн. Русск. хим. об-ва, **59**, 2189, 1929.
16. Conant a. Fieser, Journ. Amer. Chem. Soc., **44**, 2480, 1922.
17. Conant a. Fieser., Journ. Amer. Chem. Soc., **45**, 2194, 1923.
18. М. И. Боброва. Кандидатская диссертация, Ленинград, ГИВД, 1940.
19. Willstätter u. Majima, Beilsteins Handb. d. org. Chem., B. **43**, 1174.
20. Wieland, Beilsteins Handb. d. org. Chem., B. **43**, 715.

ЗАМЕДЛЯЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ НА СКОРОСТЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛОВ МАРГАНЦА ВОДОРОДОМ И ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Г. И. Чуфаров, Б. Д. Авербух, Е. П. Татиевская, В. К. Антонов

В предыдущей работе [1] проведено исследование влияния газообразных продуктов реакции на скорость восстановления окислов меди окисью углерода и водородом и измерена адсорбция исходных и получающихся при восстановлении газов на поверхностях указанных окислов. Даже в случае восстановления окислов меди, когда обратная реакция практически не имеет места, газообразные продукты реакции, адсорбируясь на реакционной поверхности, вызывают резкое снижение основной реакции.

При адсорбционно-каталитическом механизме восстановления знание величины адсорбции газов, участвующих в реакции, необходимо, так как адсорбционные коэффициенты входят в выражение количественной характеристики скоростей восстановления окислов металлов разными восстановителями.

В связи с изучением механизма каталитической реакции окисления окиси углерода на MnO_2 в литературе имеется много работ, посвященных действию водяного пара и углекислоты на кинетику этой реакции. Так, в работах С. Ю. Еловича и В. А. Корндорфа [2], Н. А. Шурмовской и Б. П. Брунса [3], Ламба и Вейля [4] показано, что водяной пар уменьшает активность катализатора и это уменьшение связано с адсорбцией водяного пара на катализаторах. С. З. Рогинским и Я. Б. Зельдовичем [5] было показано отравляющее действие углекислоты на активированную адсорбцию окиси углерода на двуокиси марганца.

В настоящей работе результаты измерения адсорбции газов восстановителей (CO, H_2) и газообразных продуктов реакции (H_2O и CO_2) на реакционных поверхностях окислов марганца сопоставлены с кинетическими данными по восстановлению чистыми газами и в присутствии газообразных продуктов реакции.

В качестве исходных материалов применялись окислы марганца MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4 и MnO. Методика приготовления высших окислов описана в предыдущей работе нашей лаборатории [6]. Закись марганца получалась восстановлением MnO_2 водородом при 500°.

Аппаратура и методика исследования

Опыты по изучению тормозящего влияния газообразных продуктов реакции на скорость восстановления окислов марганца водородом и окисью углерода проводились в вакуумной аппаратуре с циркуляцией газа в замкнутом пространстве и вымораживанием углекислоты или водяного пара в ловушке, погруженной в жидкий азот. По уменьшению парциального давления окиси углерода или водорода за определенный промежуток времени судили о скорости реакции.

Методика проведения кинетических опытов и методика снятия изотерм и изобар адсорбции CO, CO_2, H_2 и H_2O на поверхностях исследованных окислов более подробно даны в прежних работах [1, 6, 7].

Результаты опытов и их обсуждение

Исследование замедляющего влияния углекислоты на скорость восстановления окислов марганца (MnO_2, Mn_2O_3 и Mn_3O_4) окисью углерода проводилось в температурной области 350—450° и при постоянном начальном давлении окиси углерода, равном 200 мм рт. ст.

На рис. 1 приведены для примера кинетические кривые восстановления Mn_2O_3 окисью углерода для разного процентного содержания CO_2 в газовой фазе. На оси абсцисс отложен процент восстановления, а на оси ординат скорость реакции, выраженная в граммах кислорода, отнятого от окисла за 1 мин. Как видно из рисунка, замедляющее влияние углекислоты для исследованных окислов марганца очень велико уже при небольшом проценте CO_2 в газовой фазе и увеличивается с повышением содержания CO_2. Для MnO_2 и Mn_3O_4 получилась аналогичная картина.

Количественная характеристика замедляющего влияния углекислоты на скорость восстановления окислов марганца окисью углерода при постоянном содержании кислорода в твердой фазе и постоянном давлении окиси углерода показана на рис. 2.

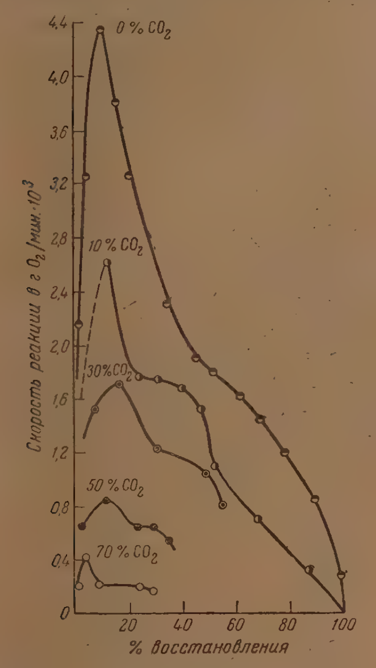


Рис. 1. Восстановление Mn_2O_3 окисью углерода и смесями $CO + CO_2$ при 450° и начальном давлении CO — 200 мм рт. ст.

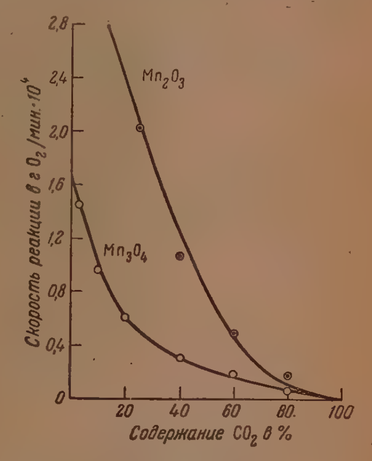


Рис. 2. Влияние углекислоты на скорость восстановления Mn_2O_3 и Mn_3O_4 окисью углерода при 450° и определенном проценте восстановления (15)

Торможение газообразными продуктами реакции при восстановлении окислов марганца окисью углерода связано с адсорбцией газов. Зависимость скорости восстановления от парциальных давлений окиси углерода и углекислоты в газовой фазе подчиняется уравнению:

$$V = \frac{k_1 p_{CO}^m}{p_{CO_2}^n},$$

где p_{CO} и p_{CO_2} — парциальные давления исходного и получающегося при восстановлении газов, k_1, m и n — постоянные величины.

Опыты по восстановлению смесями $CO + CO_2$ проводились при одинаковом давлении окиси углерода, и менялось только парциальное давление углекислоты. Поэтому расчеты скоростей реакции для определенного

процента восстановления велись по упрощенному уравнению $V = \frac{k_2}{t^n_{CO_2}}$,

где $k_2 = k_1 p^m_{CO}$ — величина постоянная.

На рис. 2 нанесены точки скоростей восстановления Mn_2O_3 и Mn_3O_4, рассчитанные по вышеприведенному уравнению, и, как видно из рисунка, они хорошо укладываются на кривые, построенные по экспериментальным данным.

По нашим опытным данным для MnO_2 $n = 0.69$ при 350°, для Mn_2O_3 $n = 0.94$ и для Mn_3O_4 $n = 0.59$ при 450°. Наличие дробных степеней в кинетическом уравнении указывает на неоднородность реакционной поверхности.

Сравнение отношений скоростей реакции при восстановлении Mn_2O_3 и Mn_3O_4 чистой окисью углерода и в смеси ее с углекислотой в зависимости от содержания углекислоты в газовой фазе при определенном проценте восстановления (15) показало, что до 60% содержания CO_2 в газовой фазе замедляющее влияние углекислоты при восстановлении Mn_3O_4 окисью углерода значительно больше, чем для Mn_2O_3 (рис. 3).

Исследования замедляющего влияния водяного пара при восстановлении окислов марганца водородом проводились при одной выбранной температуре и при одинаковом парциальном давлении водяного пара, равном упругости насыщенного пара при комнатной температуре. Различные процентные содержания водяного пара в смеси газов $H_2 + H_2O$ достигались разбавлением водородом.

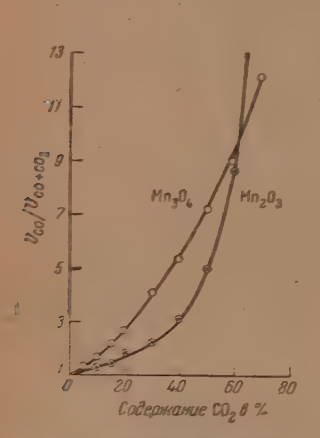


Рис. 3. Отношение скоростей реакции $V_{CO}:V_{CO-CO_2}$ для Mn_2O_3 и Mn_3O_4 в зависимости от содержания CO_2 в процентах

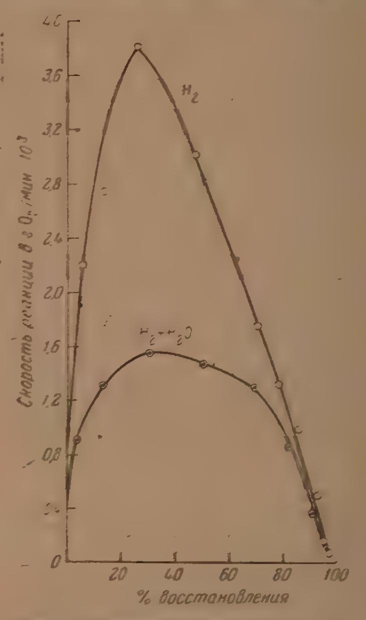


Рис. 4. Восстановление Mn_3O_4 сухим водородом и смесью $H_2 + H_2O$ при 450° и начальном давлении водорода 150 мм рт. ст.

Были проведены опыты по восстановлению Mn_2O_3 и Mn_3O_4 сухим водородом и влажным при 450° и начальных давлениях водорода 50, 75, 100 и 150 мм рт. ст. На рис. 4 показаны кинетические кривые восстановления Mn_3O_4 сухим водородом и влажным при 450° и одном давлении 150 мм рт. ст. Как видно из рисунка, водяной пар сильно замедляет скорость восстановления. При других исследованных давлениях для Mn_3O_4, так же как и для Mn_2O_3, получилась аналогичная картина.

На рис. 5 сопоставлены скорости восстановления Mn_2O_3 и Mn_3O_4 сухим водородом и смесью $H_2 + H_2O$ при одинаковом парциальном давлении водяного пара в газовой фазе и определенном проценте восстановления (20). Как видно из рисунка, скорости восстановления обоих окислов резко снижаются в присутствии водяного пара.

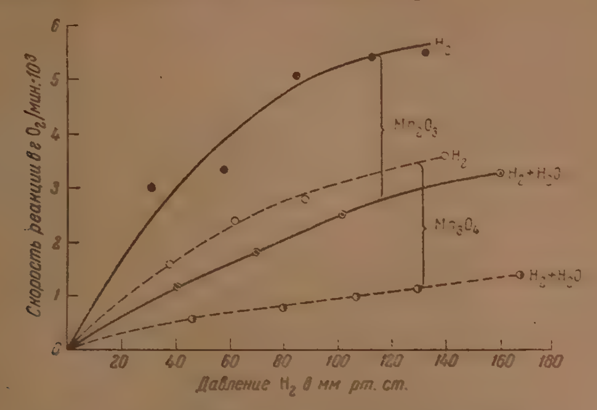


Рис. 5. Сопоставление скоростей восстановления Mn_2O_3 и Mn_3O_4 сухим и влажным водородом при 450°, одинаковом парциальном давлении H_2O в газовой фазе и 20% восстановления

Сравнение отношений скоростей реакции при восстановлении Mn_2O_3 и Mn_3O_4 сухим водородом и смесью его с водяным паром при разных давлениях водорода, но при определенном проценте восстановления (20) по-

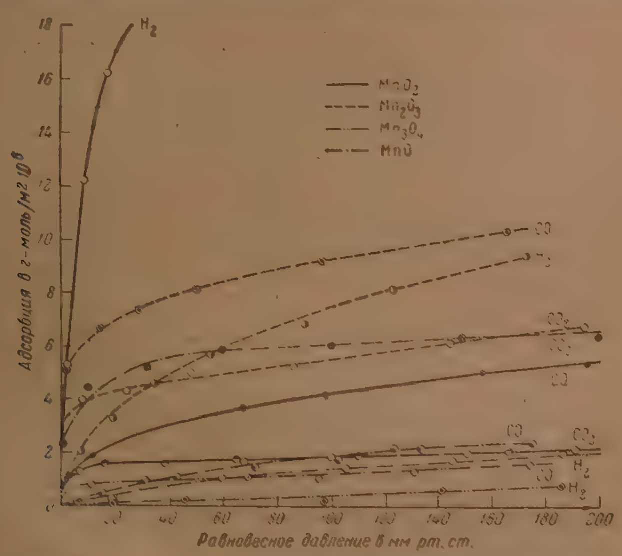


Рис. 6. Изотермы адсорбции H_2, CO и CO_2 на поверхностях окислов марганца при 100°

казало, что замедляющее влияние водяного пара при восстановлении Mn_3O_4 водородом почти в 1,5 раза больше, чем для Mn_2O_3, т. е. наблюдается качественно такое же соотношение, как и для замедляющего влияния углекислоты.

Изучение адсорбции газов-восстановителей (CO, H_2) и газообразных продуктов реакции (CO_2 и H_2O) на поверхностях окислов марганца проводилось при температурах, приближающихся к температуре начала восстановления, но когда последнее все же не имело места. Такой выбор температур и путь исследования диктовались невозможностью измерения величины адсорбции при температурах восстановления вследствие окислительного или восстановительного взаимодействия газов с твердой фазой. Сняты изотермы и изобары адсорбции вышеупомянутых газов на окислах марганца.

Изотермы адсорбции CO, CO_2 и H_2 на поверхностях MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4 и MnO при 100° и разном равновесном давлении приведены на рис. 6, где по оси абсцисс дано равновесное давление газов, а по оси ординат — величина адсорбции в молях на квадратный метр поверхности.

Как видно из рисунка, величины адсорбции H_2, CO и CO_2 на окислах марганца различны. В то время как на MnO_2 адсорбция водорода почти в шесть раз больше, чем окиси углерода, для остальных окислов изотермы адсорбции окиси углерода лежат выше изотерм адсорбции водорода. Величина адсорбции CO_2 для MnO_2 и Mn_2O_3 меньше адсорбции CO и H_2, а для Mn_3O_4 и MnO больше адсорбции газов-восстановителей.

Для наглядности в табл. 1 сопоставлены величины адсорбции H_2, CO и CO_2 на поверхностях окислов марганца в зависимости от равновесного давления газа при температуре 100°.

Таблица 1

Адсорбция газов H_2, CO и CO_2 на поверхностях окислов марганца при 100°

Система: окисел—газ		Величина адсорбции в г-моль/м²·10⁶ * при равновесном давлении		
		50 мм рт. ст.	100 мм рт. ст.	150 мм рт. ст.
MnO_2	H_2	20,50	25,5	30,6
	CO	3,35	4,3	4,9
	CO_2	1,55	1,8	2,0
Mn_2O_3	CO	8,1	9,25	10,05
	H_2	5,5	7,50	9,15
	CO_2	4,9	5,55	6,20
Mn_3O_4	CO_2	1,70	1,90	2,0
	CO	1,00	1,25	1,5*
	H_2	0,25	0,40	0,6
MnO	CO_2	5,80	6,20	6,30
	CO	1,30	1,90	2,30
	H_2	0,85	1,40	1,75

* При температурах выше 100° адсорбция H_2 больше CO.

Как видно из таблицы, адсорбция газов на окислах марганца по величине располагается в таком порядке: для MnO_2 — водород, окись углерода и углекислый газ; для Mn_2O_3 — окись углерода, водород и углекислый газ, а для Mn_3O_4 и MnO — углекислый газ, окись углерода и водород. Такой порядок расположения газов по адсорбции, как дальше будет показано, обуславливает наибольшее торможение восстановления Mn_3O_4 и особенно MnO газообразным продуктом реакции.

Температурная зависимость адсорбции исследованных газов оказалась следующей. Адсорбция водорода и окиси углерода на MnO_2 и Mn_2O_3 с повышением температуры возрастает, а углекислого газа — понижается.

Адсорбция CO на Mn_3O_4 больше водорода, но падает с температурой, а адсорбция водорода постепенно увеличивается (рис. 7), и при температурах выше 100° имеет место обратное соотношение величин адсорбции, т. е. адсорбция водорода становится больше, чем окиси углерода, и соответственно восстановление Mn_3O_4 водородом протекает быстрее.

Для MnO характерно, что величина адсорбции CO_2 значительно больше адсорбции газов-восстановителей, и этим отчасти объясняется трудная восстановимость MnO газами. Главное же затруднение в восстановлении MnO заключается в преодолении равновесия, которое устанавливается при ничтожном содержании газообразного продукта реакции.

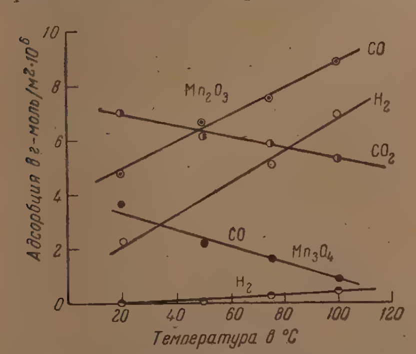


Рис. 7. Изобары адсорбции H_2, CO и CO_2 на Mn_2O_3 и Mn_3O_4 при равновесном давлении 90 мм рт. ст.

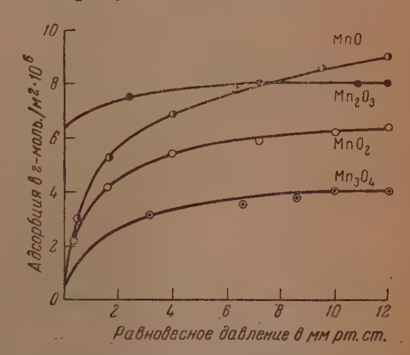


Рис. 8. Изотермы адсорбции H_2O на поверхностях окислов марганца при 100°

Соотношение скоростей восстановления как Mn_2O_3, так и Mn_3O_4 водородом и окисью углерода совпадает с порядком величин адсорбции этих газов. Восстановление протекает тем газом быстрее, для которого адсорбция больше. Для MnO_2 адсорбционная картина с первого взгляда находится в противоречии с кинетическими данными, согласно которым MnO_2 восстанавливается окисью углерода быстрее, чем водородом. Вычисленные нами значения энергии активации по кинетическим данным для MnO_2 имеют следующие значения: при восстановлении водородом $E_{MnO_2} = 24{,}0$ ккал/моль, а при восстановлении окисью углерода $E_{MnO_2} = 16{,}2$ ккал/моль.

Если взять отношение скоростей восстановления MnO_2 водородом и окисью углерода как отношение $e^{-\frac{E}{RT}}$, где E — кажущаяся энергия активации, то получим, что скорость восстановления MnO_2 окисью углерода должна быть во много раз больше, чем водородом. Измерения величин адсорбции CO и H_2 на MnO_2 показали значительно меньшую адсорбцию окиси углерода, чем водорода, и если учесть этот поправочный фактор, который несколько снижает скорость восстановления окисью углерода, то все же соотношение скоростей указывает на большую скорость восстановления MnO_2 окисью углерода, что и подтверждается кинетическими опытами.

Как показали изобары адсорбции H_2O, снятые в температурной области 20—100°, адсорбция водяного пара на окислах марганца с повышением температуры падает и характеризуется быстрым достижением равновесия. При 100° и равновесном давлении 10 мм рт. ст. адсорбция H_2O в молях на 1 м² поверхности для MnO_2 равна $6{,}2 \cdot 10^{-6}$, для Mn_2O_3 — $8{,}0 \cdot 10^{-6}$, для Mn_3O_4 — $3{,}8 \cdot 10^{-6}$ и для MnO — $8{,}6 \cdot 10^{-6}$ (рис. 8).

Величины адсорбции H_2O и CO_2 на окислах марганца указывают на большое влияние этого фактора в процессе восстановления при отсутствии увода газообразных продуктов реакции, но для количественного суждения о тормозящем эффекте необходимо учитывать и величины адсорбции газов-восстановителей.

В табл. 2 сопоставлены величины адсорбции CO, CO_2 и H_2, H_2O на реакционных поверхностях Mn_2O_3, Mn_3O_4 и MnO.

Таблица 2

Адсорбция газов на окислах марганца при 100° и равновесном давлении, равном 10 мм рт. ст.

Адсорбирующийся газ	Величина адсорбции в молях на м² поверхности 10^6		
	Mn_2O_3	Mn_3O_4	MnO
CO	6,2	0,8	0,5
CO_2	4,0	1,5	4,1
H_2	2,6	0,1	0,2
H_2O	8,0	3,8	8,6

Сравнивая величины адсорбции CO_2 на Mn_2O_3 и Mn_3O_4 (табл. 1 и 2), можно было бы ожидать большего замедляющего влияния углекислоты при восстановлении Mn_2O_3 окисью углерода по сравнению с восстановлением Mn_3O_4. Но при оценке замедляющего влияния газообразных продуктов реакции на скорость восстановления нужно учитывать и соотношения между адсорбцией газообразного продукта и газа-восстановителя.

На Mn_2O_3 адсорбция CO больше адсорбции CO_2, а на Mn_3O_4, наоборот, адсорбция CO_2 больше адсорбции CO, и потому в согласии с опытными данными и тормозящее влияние CO_2 больше при восстановлении Mn_3O_4 окисью углерода, чем при восстановлении Mn_2O_3 (рис. 3).

Аналогичное отношение имеет место и по адсорбции H_2 и H_2O на реакционных поверхностях Mn_2O_3 и Mn_3O_4. Хотя адсорбция H_2O на Mn_2O_3 в два раза больше, чем на Mn_3O_4, но зато адсорбция водорода на первом окисле в 26 раз больше, чем на втором, и отношение величин адсорбции H_2O к H_2 для Mn_2O_3 равно трем, а для Mn_3O_4 равно 38. Поэтому замедляющее влияние H_2O значительно сильнее выражено для Mn_3O_4 по сравнению с Mn_2O_3, что и подтверждается экспериментальным материалом.

Адсорбция газообразных продуктов реакции CO_2 и H_2O на MnO больше, чем на других окислах марганца, а адсорбция газов-восстановителей очень мала, и такое отношение величин адсорбции газообразных продуктов к реакционным газам указывает на дополнительное затруднение для протекания восстановления MnO. Главное же препятствие вызывается установлением равновесия при очень малых значениях P_{H_2O}, или P_{CO_2}.

Выводы

1. Проведено исследование влияния газообразных продуктов реакции на скорость восстановления окислов марганца окисью углерода и водородом и измерена адсорбция исходных и получающихся при восстановлении газов на поверхностях указанных окислов. В исследованной области температур и давлений даже в случае восстановления окислов, для которых обратная реакция не имеет места, газообразные продукты реакции, адсорбируясь на реакционной поверхности, вызывают резкое снижение скорости восстановления.

2. Замедляющее влияние углекислого газа при восстановлении окислов марганца окисью углерода может быть учтено количественно при вычислении скоростей реакции по уравнению:

$$V = \frac{kp_{CO}^{m}}{p_{CO_2}^{n}}.$$

3. При сравнении данных по адсорбции с кинетическими данными по восстановлению чистыми восстановителями необходимо учитывать значение кажущейся энергии активации для рассматриваемой реакции.

4. При оценке замедляющего влияния газообразных продуктов реакции необходимо учитывать соотношение величин адсорбции исходных и получающихся газов.

5. Полученный экспериментальный материал по замедляющему влиянию газообразных продуктов реакции на скорость восстановления исследованных окислов марганца находится в согласии с результатами опытов по измерению величин адсорбции газов на реакционных поверхностях этих окислов.

Уральский филиал Академии Наук СССР
Институт химии и металлургии
Свердловск

Поступила
28.IV.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Чуфаров, Б. Д. Авербух, Е. П. Татиевская, В. К. Антонов, Журн. физ. химии, 26, 31, 1952.
2. С. Ю. Елович и В. А. Корндорф, Журн. общ. химии, 9, 673, 1939.
3. Н. А. Шурмовская и Б. П. Брунс, Журн. физ. химии, 9, 301, 1937.
4. A. Lamb a. W. Vail, Journ. Amer. Chem. Soc., 47, 123, 1925.
5. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд-во АН СССР, стр. 339, 1948.
6. Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров и В. К. Антонов, Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 371, 1948.
7. Е. П. Татиевская и Г. И. Чуфаров, Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 1005, 1946.

КОНСТАНТЫ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ИОДИДНО-РТУТНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

К. Б. Яцимирский и А. А. Шутов

В. А. Кистяковский [1] впервые высказал предположение о возможности существования в водном растворе комплексных ионов типа $[M_3R]^{2+}$, т. е. комплексов с анионом в качестве координационного центра. Это предположение, однако, не получило дальнейшего широкого развития, и число экспериментальных работ, посвященных исследованию этого вопроса, весьма ограничено.

Хельвиг [2], изучая растворимость галогенидов серебра в растворах $AgNO_3$, а также проводя электролиз и определяя понижение точки замерзания соответствующих растворов, доказал существование в растворах комплексных ионов $[Ag_3J]^{2+}$, $[Ag_2Br]^+$, $[Ag_2Cl]^+$. Экспериментальное доказательство существования иона $[Ag_3J]^{2+}$ было получено также В. А. Кистяковским [1]. Некоторые попытки в этом же направлении были сделаны Морзе [3], Шериллем [4] и Силленом [5].

Одним из нас [6] было показано, что большую роль при образовании комплексных ионов с химической связью, приближающейся к ковалентной, играет потенциал ионизации аниона и электронное сродство катиона. Кроме этого, образование комплексных ионов происходит легче тогда, когда размеры взаимодействующих ионов достаточно большие и их свободная энергия гидратации минимальна.

Можно было предполагать, что наряду с комплексами, в которых роль координационного центра играет катион, существуют комплексы, в которых ту же роль выполняет анион. Анионы с малыми радиусами (меньше 1 Å) и с большими зарядами в водных растворах не существуют. Поэтому и комплексные соединения с ионным типом связи в этом случае не реализуются.

В качестве координационных центров, способных образовывать устойчивые комплексные ионы, должны выступать анионы, имеющие невысокий потенциал ионизации и значительные размеры. Этому условию удовлетворяет ряд анионов (Se^{2-}, S^{2-}, Br^-) и, в частности, иод-анион.

Аддендами в таких комплексных соединениях будут катионы, обладающие высоким электронным сродством, большим радиусом и малой энергией гидратации. К ним относятся Au^+, Ag^+, Hg^{2+}, Cd^{2+} и Pb^{2+}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для того чтобы установить существование ионов типа $[Hg_nJ]^{2n-1}$ и определить их устойчивость, измерялась растворимость иодной ртути (HgJ_2) в водных растворах азотнокислой ртути *(II)*.

Растворимость измерялась двумя способами:

1. Непосредственным растворением HgJ_2 в растворах азотнокислой ртути *(II)*.

2. Титрованием растворов азотнокислой ртути *(II)* различной концентрации растворами иодистого калия. Аналогичным способом С. В. Горбачев [7] исследовал растворимость галогенидов серебра в азотнокислом серебре. Он титровал $AgNO_3$ соответствующими галогенидами калия. Результаты по растворимости, полученные им, и данные Хельвига [2] совпадают между собой.

По первому способу химически чистая HgJ_2 вносилась в растворы $Hg(NO_3)_2$ различной концентрации. Растворение производилось в колбах объемом 200 мл (колбы наполнялись раствором на $^2/_3$ своего объема) в термостате при температуре $25{,}00 \pm 0{,}05$°C.

Для того чтобы ускорить растворение иодной ртути, раствор и осадок часто взбалтывались на специальном встряхивающем приспособлении, устроенном в термостате.

Как показали контрольные опыты, равновесие обычно устанавливается через 4—6 час. По достижении равновесия отбирались пробы для анализа. Раствор и донная фаза анализировались на содержание иода и ртути.

Морзе [3] в своих исследованиях применял в качестве восстановителей комплексных ионов галогенидов ртути цинк или магний. Однако этот метод является неприменимым в случае ртутно-иодидных комплексов. Большой избыток азотной кислоты в растворе, а также следы азотистой кислоты приводят к частичному окислению иод-иона до свободного иода.

Амальгама цинка, примененная в наших исследованиях, позволяет избежать потери иода за счет окисления. Восстановление амальгамой осуществлялось в стаканчике, снабженном мешалкой.

Иод-ион определялся роданидометрическим методом. Способ титрования, предложенный С. В. Горбачевым, легко осуществим в этом случае, так как иодная ртуть, образующаяся непосредственно в реакционном сосуде, растворяется очень быстро.

Титрование растворов азотнокислой ртути (*II*) производилось концентрированным раствором иодистого калия (3,1 моля на 1000 г воды), который приливался по каплям до тех пор, пока осадок HgJ_2 не начинал растворяться более медленно, чем в начале титрования. После этого дотитровывание производилось разбавленным раствором иодистого калия (0,1 моля на 100 г воды). Появление неисчезающих следов мути HgJ_2 при энергичном перемешивании раствора в течение 30 мин. принималось за точку равновесия. С целью проверки правильности определения равновесия применялось обратное титрование, т. е. к раствору добавлялись 1—2 капли 0,1 *M* раствора $Hg(NO_3)_2$ и, если следы HgJ_2 после этого исчезали, титрование прекращалось. При расчетах учитывался вес воды, внесенный с растворами иодистого калия. Сопоставление значений растворимости, приведенное на рисунке 1, показывает, что результаты, полученные обоими способами, существенно не отличаются между собой.

Для того чтобы полнее судить о процессах, протекающих при растворении иодной ртути, мы определили ее растворимость в растворах с постоянной ионной силой, но изменяющимся содержанием азотнокислой ртути. Такие растворы готовились смешением раствора $Hg(NO_3)_2$ и определенных количеств $Mg(NO_3)_2$ до установления ионной силы раствора равной шести. После этого проводилось определение растворимости по одному из описанных способов.

На рисунке 1 приводятся результаты, полученные при этих определениях.

Кривая *I* — растворимость HgJ_2 в растворах $Hg(NO_3)_2$; кривая *II* — растворимость HgJ_2 в растворах $Hg(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2$ с постоянной ионной силой раствора, равной шести. ▲ — титрование $Hg(NO_3)_2$ раствором KJ_2; ○ — растворение HgJ_2 в растворах $Hg(NO_3)_2$

Из этих данных видно, что растворимость HgJ_2 в растворах с постоянной ионной силой мало отличается от растворимости в растворах азотнокислой ртути (*II*) без добавок постороннего электролита.

Анализ донной фазы показал, что при концентрации азотнокислой ртути (*II*) выше чем 1,6 моля на 1000 г воды в осадке появляется $HgJ_2 \cdot Hg(NO_3)_2$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Современная теория растворов объясняет увеличение растворимости той или иной малорастворимой соли уменьшением коэффициента активности растворенного вещества с ростом ионной силы раствора или образованием комплексных ионов.

Порядок величин растворимости иодной ртути мало изменяется с ростом ионной силы раствора и зависит в основном от концентрации азотнокислой ртути. Это позволяет сделать вывод о преобладающем влиянии на увеличение растворимости химического взаимодействия между HgJ_2 и азотнокислой ртутью (*II*).

Возможные процессы, протекающие в изучаемой системе, можно изобразить следующими уравнениями:

$$HgJ_{2\,\text{тв}} \rightleftarrows HgJ_{2\,\text{раствор}}, \tag{1}$$

$$HgJ_2 \rightleftarrows Hg^{2+} + 2J^-, \tag{2}$$

$$HgJ_2 + Hg^{2+} \rightleftarrows 2\,HgJ^+, \tag{3}$$

$$HgJ_2 + 3Hg^{2+} \rightleftarrows 2\,Hg_2J^{3+}. \tag{4}$$

Тогда растворимость иодной ртути:

$$S = S_0 + \sqrt{\frac{\text{ПР}}{4c_{Hg^{2+}}}} + {}^1/_2\, c_{HgJ^+} + {}^1/_2\, c_{Hg_2J^{3+}}, \tag{5}$$

где S_0 — растворимость по уравнению (1); ПР — произведение растворимости HgJ_2, а c с соответствующими индексами — концентрации ионов.

Расчет показывает, что при высоких концентрациях азотнокислой ртути первые два члена имеют малую величину ($\sim 10^{-9}$ *M*). Увеличение растворимости HgJ_2 с ростом концентрации в основном определяется образованием комплексных ионов в растворе по уравнениям (3) и (4).

Образующиеся комплексы характеризуются определенными константами неустойчивости (K'_1 и K'_2):

$$\frac{a_{Hg^{2+}}\, a_{J^-}}{a_{HgJ^+}} = K'_1; \tag{6}$$

$$\frac{a^2_{Hg^{2+}}\, a_{J^-}}{a_{Hg_2J^{3+}}} = K'_2, \tag{7}$$

где a с соответствующими индексами — активности реагирующих ионов.

Переходя к концентрациям, получим

$$\frac{c_{Hg^{2+}}\, c_{J^-}}{c_{HgJ^+}} = K_1; \tag{8}$$

$$\frac{c^2_{Hg^{2+}} \cdot c_{J^-}}{c_{Hg_2J^{3+}}} = K_2. \tag{9}$$

В уравнениях (8) и (9) K_1 и K_2 — условные значения констант неустойчивости, которые связаны с истинными соотношениями:

$$K_1 = K'_1 \frac{f_{HgJ^+}}{f_{Hg^{2+}}\, f_{J^-}}; \tag{10}$$

$$K_2 = K'_2 \frac{f_{Hg_2J^{3+}}}{f^2_{Hg^{2+}}\, f_{J^-}}, \tag{11}$$

где f — коэффициенты активности реагирующих ионов.

В литературе нет данных для оценки коэффициентов активности реагирующих ионов.

Мы предполагаем, что соответствующие множители при K_1' и K_2' остаются примерно постоянными, и вместо истинных констант с достаточной степенью приближения можно пользоваться условными величинами K_1 и K_2.

Константы равновесия уравнений (3) и (4) имеют вид:

$$A = \frac{c^2_{HgJ^+}}{c_{Hg^{2+}}}; \qquad (12)$$

$$B = \frac{c^2_{Hg_2J^{3+}}}{c^3_{Hg_2J^{3+}}}. \qquad (13)$$

Правые части этих равенств представляют собой отношение произведения растворимости иодной ртути к квадрату константы неустойчивости соответствующего комплексного иона, т. е.

$$\frac{c^2_{HgJ^+}}{c_{Hg^{2+}}} = \frac{ПР}{K_1^2}; \qquad (14)$$

$$\frac{c^2_{Hg_2J^{3+}}}{c^3_{Hg^{2+}}} = \frac{ПР}{K_2^2}. \qquad (15)$$

Отсюда концентрация комплексных ионов определяется уравнениями:

$$c_{HgJ^+} = \frac{\sqrt{ПР\, c_{Hg^{2+}}}}{K_1}; \qquad (16)$$

$$c_{Hg_2J^{3+}} = \frac{\sqrt{ПР\, c^3_{Hg^{2+}}}}{K_2}. \qquad (17)$$

Мы уже указывали, что растворимость HgJ_2 определяется в основном концентрацией образующихся комплексных ионов. В уравнении (5) величиной S_0 и $\sqrt{\frac{ПР}{c_{Hg^{2+}}}}$ можно пренебречь, так как она неизмеримо меньше остальных членов и находится в пределах ошибок опыта, тогда

$$S = {}^1/_2\, c_{HgJ^+} + {}^1/_2\, c_{Hg_2J^{3+}}$$

или

$$S = \frac{ПР^{1/2}}{2K_1} c^{1/2}_{Hg^{2+}} + \frac{ПР^{1/2}}{2K_2} c^{3/2}_{Hg^{2+}}. \qquad (18)$$

Значения $b = \frac{ПР^{1/2}}{2K_1}$ и $d = \frac{ПР^{1/2}}{2K_2}$ были найдены из уравнения (18) и опытных данных по методу наименьших квадратов. Для них получено $b = 0{,}0224$, $d = 0{,}0895$.

Подставляя эти значения в выражение (18), получим следующее уравнение для растворимости HgJ_2 в водных растворах азотнокислой ртути:

$$S = 0{,}0224\, c^{1/2}_{Hg^{2+}} + 0{,}0895\, c^{3/2}_{Hg^{2+}}. \qquad (19)$$

Оно справедливо до концентрации $Hg(NO_3)_2$, равной 1,5 моля на 1000 г воды.

Сравнение результатов растворимости иодной ртути, полученных путем решения этого уравнения, и опытными данными приводится в следующей таблице:

Растворимость HgJ_2 в растворах $Hg(NO_3)_2$

Моляльная концентрация $Hg(NO_3)_2$	Равновесная концентрация $c_{Hg^{2+}}$ *	$c^{1/2}_{Hg^{2+}}$	Половина концентрации комплексного иона $c_{HgJ^{+}}$ в 10^3 *M*	$c^{3/2}_{Hg^{2+}}$	Половина концентрации комплексного иона $c_{Hg_2J^{3+}}$ в 10^3 *M*	Половина суммарной концентрации комплексных ионов в 10^3 *M*	Растворимость HgJ_2 (опытн.) в 10^3 *M*	Разность столбцов 7 и 8	%-ное содержание комплекс. $[HgJ]^+$	%-ное содержание комплекс. $[Hg_2J]^{3+}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0,0264	0,0221	0,1488	3,33	0,0032	0,29	3,62	3,90	—0,28	91,9	8,1
0,0600	0,0508	0,2255	5,06	0,0114	1,02	6,08	6,65	—0,57	83,2	16,8
0,0786	0,0677	0,2610	1,84	0,0176	1,57	7,41	7,36	+0,05	78,8	21,2
0,0904	0,0773	0,2781	6,23	0,0215	1,93	8,16	8,54	—0,38	76,4	23,6
0,1320	0,1126	0,3360	7,53	0,0378	3,39	10,92	11,50	—0,58	69,0	31,0
0,2200	0,1838	0,4290	9,60	0,0788	7,06	16,66	18,70	—2,04	57,6	42,4
0,3680	0,3077	0,5550	12,45	0,1710	15,31	27,76	27,50	+0,26	44,8	55,2
0,4987	0,4143	0,6445	14,40	0,2660	23,80	38,20	37,70	+0,50	37,9	62,1
0,5440	0,4458	0,6680	14,96	0,2960	26,50	41,46	41,30	+0,16	36,1	63,9
0,5933	0,4865	0,6975	15,12	0,3390	30,32	45,44	44,30	+1,14	33,4	66,6
0,7210	0,5820	0,7640	17,10	0,4430	39,70	56,80	55,80	+1,00	30,3	69,7
0,7514	0,6000	0,7750	17,36	0,4650	41,60	58,96	60,40	—1,44	29,5	70,5
0,8442	0,6700	0,8192	18,35	0,5480	49,15	67,50	68,40	—0,90	27,2	72,8
0,9150	0,7080	0,8425	18,86	0,5925	53,10	71,96	80,30	—8,34	26,3	73,7
0,9980	0,7757	0,8820	19,77	0,6810	61,00	80,77	85,60	—4,83	24,4	75,6
1,0580	0,8140	0,9030	20,12	0,7330	65,70	85,82	92,80	—6,98	23,4	76,6
1,1332	0,8750	0,9350	20,95	0,8180	73,20	94,15	98,00	—3,85	22,1	77,9
1,2123	0,9183	0,9590	21,50	0,8800	78,75	100,25	110,30	—10,05	21,4	78,6
1,3454	1,0000	1,0000	22,40	1,0000	89,50	111,90	129,00	—17,10	20,0	80,0
1,4334	1,0334	1,0150	22,80	1,0420	93,30	116,10	148,20	—32,10	19,6	80,4
1,5510	1,1310	1,0640	23,85	1,2100	108,30	132,15	153,80	—21,65	18,0	82,0

* Предположена полная диссоциация $Hg(NO_3)_2$.

В столбцах 4 и 6 даются вычисленные значения концентрации комплексных ионов $[HgJ]^+$ и $[Hg_2J]^{3+}$.

Разность между опытными величинами растворимости и найденными путем решения уравнения (19) показана в столбце 9. Из коэффициентов $b = 0{,}0224$ и $d = 0{,}0895$ можно рассчитать константы неустойчивости K_1 и K_2.

Для этого необходимо знать произведение растворимости HgJ_2, которое до сих пор еще не было рассчитано.

А. Ф. Капустинский [8] термодинамическим путем рассчитал произведение растворимости ряда сульфидов. Если использовать этот путь, то представляется возможным рассчитать и произведение растворимости иодной ртути.

В насыщенном водном растворе иодной ртути устанавливается равновесие:

$$Hg^{2+}_{aq} + 2J^{-}_{aq} \rightleftarrows HgJ_{2\,тв} + aq. \tag{20}$$

По теплотам образования и энтропиям для Hg^{2+}_{aq}, J^{-}_{aq} и $HgJ_{2\,тв}$ имеются достаточно точные экспериментальные данные [9]. Можно рассчитать изменение свободной энергии для процесса, протекающего по уравнению (20).

Таким путем мы вычислили изменение свободной энергии ($\Delta F = -39600$), отсюда произведение растворимости иодной ртути: ПР $= 1 \cdot 10^{-29}$.

Исходя из этой величины и коэффициентов уравнения (19), находим константы неустойчивости комплексных ионов

$$K_{HgJ^+} = 7,05 \cdot 10^{-14} \text{ и } K_{Hg_2J^{3+}} = 1,77 \cdot 10^{-14}.$$

Константа неустойчивости K_{HgJ^+}, определенная Морзе [3] путем измерения растворимости AgJ в растворах $Hg(NO_3)_2$ ($K_{HgJ^+} = 4 \cdot 10^{-14}$), незначительно отличается от полученной нами величины.

Некоторое расхождение константы неустойчивости объясняется тем, что Морзе не учитывал образования второго комплексного иона $[Hg_2J]^{3+}$, роль которого с ростом концентрации азотнокислой ртути все более возрастает.

ВЫВОДЫ

1. Исследованием растворимости HgJ_2 в растворах $Hg(NO_3)_2$ доказано образование двух комплексных ионов — $[HgJ]^+$ и $[Hg_2J]^{3+}$, что подтверждает возможность координации вокруг иод-аниона катионов ртути (*II*).

2. Определены константы неустойчивости для указанных ионов: $K_{HgJ^+} = 7,05 \cdot 10^{-13}$ и $K_{Hg_2J^{3+}} = 1,77 \cdot 10^{-14}$. Константа неустойчивости комплексного иона $[Hg_2J]^{3+}$ получена впервые.

3. Используя экспериментальные данные по теплотам образования и энтропиям, рассчитано произведение растворимости HgJ_2

$$ПР = 1 \cdot 10^{-29}.$$

4. Исходя из экспериментальных данных, выведена зависимость растворимости иодной ртути в растворах азотнокислой ртути:

$$S = 0,0224\, c^{1/2}_{Hg^{2+}} + 0,0895\, c^{3/2}_{Hg^{2+}}.$$

Уравнение применимо до 1,5 моляльной концентрации $Hg(NO_3)_2$.

Химико-технологический институт
Иваново

Поступила
3. V. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кистяковский, Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, **22**, 411, 1890; **33**, 480, 1901; Zs. f. phys. Chem., **33**, 592, 1901.
2. K. Hellwig, Zs. anorg. Chem., 25, 157, 1900.
3. H. Morse, Zs. f. phys. Chem., 41, 709, 1902.
4. M. S. Sherill, Zs. f. phys. Chem., **43**, 727, 1903.
5. L. G. Sillen, Acta chem. Scand., **3**, 505, 1949.
6. К. Б. Яцимирский, Журн. общ. химии, **20**, 1404, 1950.
7. С. В. Горбачев, Журн. общ. химии, **4**, 1327, 1934.
8. А. Ф. Капустинский, Журн. прикл. химии, **16**, 50, 1943; ДАН, **28**, 140, 1940.
9. Термические константы неорганических веществ, под редакцией Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинского и др., Изд-во АН СССР, 1949.

КИНЕТИКА ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ АЗОТНОКИСЛОГО АММОНИЯ

II. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА СКОРОСТЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ NH_4NO_3 (IV) → NH_4NO_3 (III)

Б. В. Ерофеев и Н. И. Мицкевич

В сообщении [1] изложены результаты исследования общего характера кинетики превращения NH_4NO_3 (IV) → NH_4NO_3 (III). В результате этого исследования было установлено, что наблюдаемые закономерности в кинетике этого процесса полностью соответствуют представлению о ходе реакции путем роста ядер фазы NH_4NO_3 (III) на линейных центрах, возникающих в ходе реакции или же присутствующих с самого начала реакции. Однако в сообщении I не было исследовано влияние предварительной обработки азотнокислого аммония на скорость превращения IV → III. В настоящей статье излагаются результаты исследования влияния термической обработки (сушки), перекристаллизации и механического измельчания азотнокислого аммония на скорость превращения модификаций IV → III.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование кинетики превращения проводилось дилатометрическим методом, описанным в сообщении I. Были использованы два исходных образца азотнокислого аммония (Главхимреактив), чистых для анализа, из которых был приготовлен ряд препаратов.

Препарат 2 (загрузка 2). Азотнокислый аммоний (образец 1) высушен до постоянного веса при 65—70°. При сушке препарат четыре раза взвешивался при комнатной температуре; поэтому в нем могли происходить соответствующее число раз превращения IV ⇄ III (описан в сообщении I).

Препарат 3 (загрузка 3). Азотнокислый аммоний (образец 1) сушился непрерывно в течение 100 час. при 45—48° и затем 6 час. в эксикаторе над серной кислотой, после чего сразу была взята и помещена в дилатометр навеска (3,3930 г).

Препарат 4 (загрузка 4). Та же соль (образец 1) сушилась при температуре 26—29° в течение 60 час. Перед исследованием препарат хранился в эксикаторе над серной кислотой 45 суток (навеска — 3,8070 г).

Препарат 5 (загрузки 5, 6 и 10). Азотнокислый аммоний (образец 1) сушился в вакууме над серной кислотой в течение 30 суток. Веса загрузок: 5—2,0356 г; 6—2,9202 г; 10—3,5704 г.

Препарат 6 (загрузка 7). Азотнокислый аммоний (чистый для анализа Главхимреактива производства Сталинского завода) (образец 2) сушился в вакууме над серной кислотой в течение 15 суток; навеска — 2,8417 г.

Препарат 7 (загрузка 8). Азотнокислый аммоний (образец 1) перекристаллизован из водного раствора. Сушился в вакууме над серной кислотой в течение 7 суток; навеска — 3,0118 г. Размер кристаллов у перекристаллизованного препарата в 5—10 раз меньше, чем у неперекристаллизованного.

Препарат 8 (загрузка 9). Азотнокислый аммоний (образец 1), взятый для исследования без предварительной сушки (влажность — 0,085%); навеска — 3,4932 г.

Препарат 9 (загрузка 11) представляет собой препарат 5, истертый в фарфоровой ступке в порошок; навеска соли — 3,8142 г.

При исследовании препарата 5 (загрузки 5 и 6) применялся дилатометр № 3 с диаметром капилляра 0,769 мм, а в опытах со всеми остальными препаратами — дилатометр № 4 с диаметром капилляра 0,889 мм.

Дилатометрической жидкостью во всех опытах, кроме опытов с загрузкой 10, служила тщательно очищенная ртуть. В опытах с загрузкой 10 в качестве дилатометрической жидкости служил криоскопический бензол, предварительно стоявший длительное время над сухим азотнокислым аммонием.

Таблица 1

Препарат 3 (загрузка 3). Основные данные опытов по превращению модификации азотнокислого аммония IV→III

Температура превращения IV→III	Время от окончания предыдущего опыта в часах	Температура выдержки	$\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{макс}$	$t_{макс}$ в минутах	α при $t_{макс}$	Температура предшествующего превращения III→IV
33,60	17,0	17,0	0,026	38,0	0,471	30,5
33,60	21,0	18,0	0,022	39,0	0,461	31,5
33,60	9,0	20,0	0,025	39,0	0,450	30,0
34,06	49,0	18,0	0,115	9,5	0,504	20,0
34,06	10,5	20,0	0,079	12,7	0,510	20,0
34,06	2,5	22,0	0,078	12,0	0,443	30,5
34,06	2,0	23,0	0,093	10,5	0,498	30,5
34,06	0,5	23,0	0,120	77,5	0,440	30,5
34,06	432,0	18,0	0,090	13,0	0,499	20,0
34,06	18,0	20,0	0,085	13,5	0,523	31,1
34,06	46,0	20,0	0,070	13,5	0,484	31,1
34,60	37,5	18,0	0,172	6,5	0,479	31,1
34,60	15,5	17,0	0,125	9,8	0,501	30,0
34,60	31,5	16,0	0,120	9,8	0,479	
34,60	12,5	16,0	0,128	9,8	0,487	30,0
35,05	480,0	18,0	0,240	5,0	0,450	30,5
35,05	1,0	31,5	1,240	0,7	0,370	31,5
35,05	9,5	18,0	0,223	4,9	0,518	
35,05	45,0	18,0	0,185	5,5	0,518	30,5
35,05	4,5	31,5	1,110	0,8	0,430	30,5
35,05	9,7	18,0	0,210	5,5	0,489	30,5
35,05	17,5	19,0	0,206	5,3	0,488	30,5
35,05	6,0	31,1	0,194	5,5	0,481	31,1
35,05	13,5	20,0	0,210	5,1	0,474	31,1
35,05	5,0	31,1	1,000	0,9	0,360	31,1
35,05	2,7	23,0	0,210	5,5	0,490	31,1
35,05	7,0	17,0	0,220	6,5	0,488	31,1
35,60	—	—	0,208	4,7	0,501	—
35,60	9,0	19,0	0,296	3,7	0,468	22,0
35,60	4,5	30,5	1,050	0,7	0,400	30,5
35,60	0,33	22,0	0,640	1,5	0,450	30,5
35,60	216,0	18,0	0,200	4,7	0,486	20,0
35,60	13,0	18,0	0,285	4,7	0,500	30,1
35,60	9,0	17,0	0,290	4,9	0,462	30,5

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Препарат 3 (загрузка 3). В большинстве опытов с препаратом 3 (табл. 1) превращению IV→III предшествовало превращение III→IV при температуре 30,0—31,5°. Таким образом, на этом препарате имелась возможность установить влияние повторности опыта и промежутка времени между двумя опытами на скорость превращения IV→III, исключая влияние температуры предшествовавшего превращения III→IV.

Ранее, при исследовании препарата 2, было установлено [1], что во всех опытах, проведенных с выдержкой модификации IV при комнатной температуре продолжительностью от 6 до 140 час., скорость практически одинакова. С препаратом 3 был проведен ряд опытов с предварительной выдержкой при комнатной температуре длительностью как менее 6 час., так и более. Результаты этих опытов представлены на рис. 1. Из рис. 1 следует, что при длительности выдержки более 2,0—2,5 час. скорость превращения не зависит от длительности выдержки при всех исследованных температурах. При малой длительности выдержки (30 мин. опыт при 34,06° и 20 мин., опыт при 35,60°) скорость оказывается в 1,5—2,0 раза больше.

Из опытов с препаратом 3 следует также, что при достаточной длительности выдержки при комнатной температуре (не менее 2 час.) скорость пре-

вращения IV → III не зависит от температуры предшествующего превращения III → IV. Из рис. 2 видно, что во всех опытах имеется хорошая

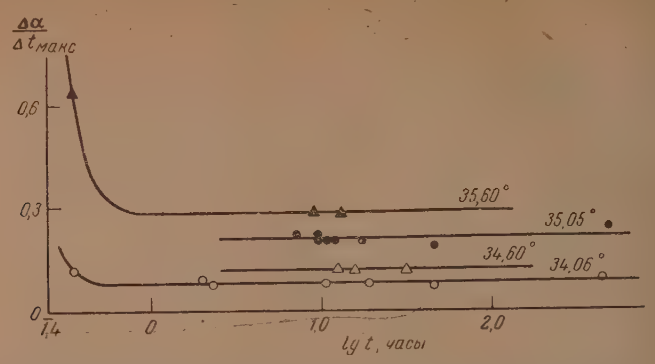


Рис. 1. Препарат 3 (загрузка 3). Зависимость скорости превращения NH_4NO_3 (IV) → NH_4NO_3 (III) от длительности выдержки модификации IV при комнатной температуре

воспроизводимость кинетических кривых, хотя температура предшествующих превращений модификаций III → IV в разных опытах была равна 20, 30,5 и 31,1.

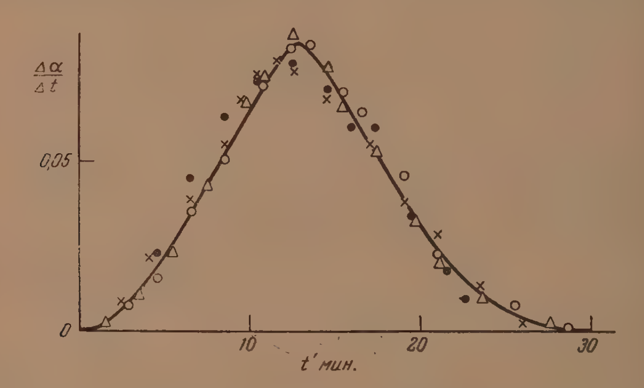


Рис. 2. Препарат 3 (загрузка 3). Воспроизводимость кинетических кривых в опытах (температура превращения 34,06°) с различной температурой предшествующего превращения III → IV (в опытах: ● — 20°; △ — 20°; × — 30,5°; ○ — 31,1°), но с достаточно длительной выдержкой при температуре 18—22°

При исследовании препарата 2 уже было отмечено, что превращение IV → III, проведенное без выдержки модификации IV при комнатной температуре сразу после превращения III → IV (проходившего при 30,0—31,5°), протекает со скоростью, в 4—6 раз большей, чем в опытах с выдержкой. Однако выдержка при 31,1—31,5° также приводит к снижению скорости, что показано на рис. 3 для опытов, проведенных при 35,05°. В опыте, которому предшествовала выдержка в 6 час. при 31,1°, имеет место значительное снижение скорости превращения, которая оказывается примерно равной скорости в опытах, проводившихся после длительной выдержки при комнатной температуре.

В отличие от остальных препаратов, опыты с которыми описываются ниже, для препарата 3 характерно то, что первое превращение (35,60°) протекало со скоростью, лишь немного меньшей, чем скорость в последующих превращениях при этой же температуре (выдержка при 17—19° не менее 2 час.).

В то же время в опытах с препаратом 3 скорость превращения в опытах, следующих за первым, несколько выше, чем в последующих превращениях, проведенных при тех же температурах.

Следует отметить, что для препарата 3, в противоположность препарату 2 [1], ни в одном из опытов не наблюдалось инкубационного периода.

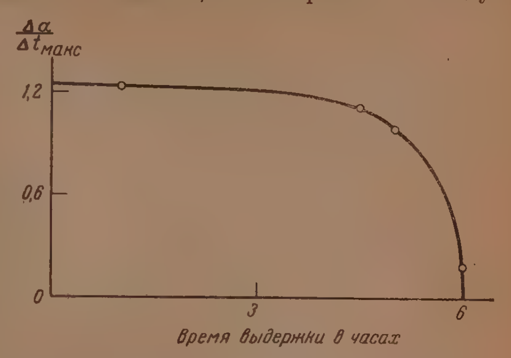


Рис. 3. Препарат 3 (загрузка 3). Зависимость скорости превращения IV → III от длительности выдержки модификации IV при температуре 31,1—31,5°. Температура превращения 35,05°

Препарат 4 (загрузка 4). Препарат 4 сушился при 26—29°, т. е. ниже точки перехода IV⇄III (32,3°). Все опыты проведены с предварительной выдержкой при комнатной температуре (табл. 2).

В отличие от препарата 3 (который подвергался во время сушки нескольким превращениям IV⇄III), первое превращение (38,18°) данного препарата происходило значительно медленнее $\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{макс} = 0{,}025$ мин.$^{-1}$ последующих превращений, проведенных при той же температуре, в которых значение максимальной скорости равно от 0,650 до 0,875 мин.$^{-1}$, т. е. в среднем в 30 раз больше, чем при первом превращении.

Другой особенностью препарата 4 является наличие в ряде опытов инкубационного периода. Инкубационный период наблюдался в 12 опытах из общего числа 24, приведенных в табл. 2. В общем, продолжительность инкубационного периода тем больше, чем ниже температура опыта, при условии приблизительно одинаковой длительности выдержки при комнатной температуре, а при одной и той же температуре превращения — тем больше, чем больше длительность выдержки. Однако точных закономерностей между длительностью инкубационного периода и другими условиями опытов установить не удалось. В то же время в опытах с препаратом 4, как и в опытах [1] с препаратом 2, продолжительность выдержки при комнатной температуре, оказывая влияние на величину инкубационного периода, не изменяет абсолютной величины скорости превращения.

Воспроизводимость результатов в опытах с препаратом 4 значительно хуже, чем в опытах с препаратом 3. В некоторых опытах с препаратом 4 наблюдается разброс точек на кривых скорость — время, в особенности у максимума. Из табл. 2 видно, что имеются отклонения величины скорости превращения по сравнению с параллельными опытами, проведенными при тех же температурах. Плохая воспроизводимость и разброс точек в опытах с препаратом 4, возможно, объясняется влиянием влаги, которая, повидимому, не была полностью удалена во время сушки препарата при температуре 26—29°.

Препарат 5 (загрузка 5). Для препарата 5, не испытывавшего превращений IV⇄III во время сушки, как и для препарата 4, скорость первого превращения $\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{макс} = 0{,}023$ мин.$^{-1}$ значительно меньше, чем скорость в последующих опытах, проведенных при той же

Таблица 2

Препарат 4 (загрузка 4). Основные данные опытов по превращению модификации азотнокислого аммония IV→III

Температура превращения IV→III	Время от окончания предыдущего опыта в часах	Температура выдержки	Инкубационн. период в минутах	Продолжительность опыта в минутах	$\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{макс}$	$t_{макс}$ в мин.	α при $t_{макс}$	Температура предшеств. превращения III→IV
33,12	28,5	18,0	Превращение не началось на протяжении 240 мин.					
33,60	17,5	18,0	—	72,0	0,031	31,0	0,490	30,9
33,60	21,5	19,0	—	66,0	0,035	36,0	0,515	30,9
33,60	69,0	15,0	20,0	150,0	0,014	102,0	0,517	20,0
33,60	13,5	16,0	30,0	100,0	0,027	70,0	0,498	20,0
34,00	17,0	18,0	—	24,0	0,100	12,5	0,522	31,0
34,00	75,0	17,0	—	27,0	0,080	16,0	0,526	30,9
34,55	21,5	19,0	—	16,0	0,118	10,0	0,519	30,9
34,53	23,0	16,0	—	20,0	0,097	11,2	0,486	30,5
34,53	22,0	16,0	6,0	24,0	0,124	18,0	0,523	30,5
35,05	16,0	16,0	2,0	17,0	0,110	10,5	0,502	30,5
35,05	5,0	16,0	1,2	13,0	0,210	8,0	0,515	30,0
36,06	26,0	14,0	—	6,5	0,400	3,9	0,500	30,0
36,06	24,0	14,0	—	7,0	0,260	5,2	0,548	29,0
36,06	124,0	15,0	50,0	58,0	0,265	54,7	0,537	30,5
36,06	189,0	15,0	134,0	140,0	0,390	137,5	—	29,0
36,10	11,5	15,0	—	7,0	0,265	4,3	0,498	20,0
36,10	45,0	15,0	64,0	71,0	0,304	68,5	0,450	20,0
36,10	235,0	15,0	21,0	30,0				30,0
36,10	0,8	18,0	—	4,5	0,550	2,6	0,494	30,1
36,10	21,0	18,0	—	5,5	0,535	3,6	0,488	20,0
37,11	24,0	14,0	2,0	6,5	0,450	4,2	0,480	29,0
37,11	63,5	14,0	—	6,0	0,360	4,0	0,525	29,6
38,18	—	—	30,0	150,0	0,025	80,0	0,453	—

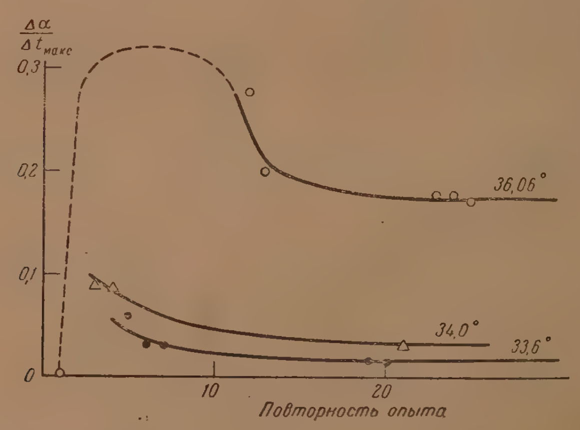


Рис. 4. Препарат 5 (загрузка 5). Зависимость скорости превращения IV→III от повторности опыта

температуре (36,06°). Если, однако, не считать первого опыта, то скорость в последующих опытах по сравнению с предшествующими падает, достигая при большем числе превращений практического постоянства (рис. 4). Инкубационный период в опытах с препаратом 5 (загрузка 5) не наблюдался.

Препарат 5 (загрузка 6). Опыты с препаратом 5 (загрузка 6)

имели цель более систематично показать характер влияния повторности превращения IV⇄III на скорость. Результаты этих опытов приведены на рис. 5 в виде зависимости $\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{\text{макс}}$ от номера опыта. Как и в случае препарата 5 (загрузка 5), скорость превращения модификации IV→III убывает в последующих опытах по сравнению с предыдущими, становясь

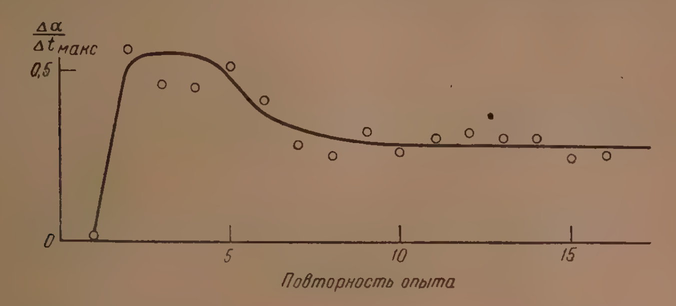


Рис. 5. Препарат 5 (загрузка 6). Зависимость скорости превращения $\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{\text{макс}}$ от повторности опыта. Температура 36,10°

далее примерно постоянной. Исключением является первый опыт, в котором скорость значительно меньше.

В опытах, проводившихся после длительной выдержки модификации IV при комнатной температуре (260, 364 и 912 час. соответственно), наблюдался инкубационный период, однако максимальная скорость в этих опытах практически одинакова с максимальной скоростью в других опытах. Таким образом, опыты показывают, что продолжительность перерыва между двумя опытами не оказывает заметного влияния на скорость превращения, но может приводить к появлению инкубационного периода. Чем больше время перерыва между опытами, тем больше инкубационный период.

П р е п а р а т 6 (з а г р у з к а 7). Для выяснения вопроса о воспроизводимости опытов на различных образцах был исследован препарат 6 (сушка в вакууме), приготовленный из второго образца NH_4NO_3. Оказалось, что превращение этого препарата протекало аналогично ранее исследованным препаратам, что можно видеть из табл. 3, где приведено сравнение скоростей превращения различных препаратов. Как и в случае препаратов 4 и 5, превращение препарата в первом опыте (при 36,10°) протекало со скоростью значительно меньшей $\left(\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{\text{макс}} = 0{,}016 \text{ мин.}^{-1}\right)$, чем в последующих опытах $\left(\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{\text{макс}} = 0{,}350 \text{ мин.}^{-1}\right)$, в которых скорость примерно одинакова со скоростью в соответствующих опытах с препаратами 4 и 5.

П р е п а р а т 7 (з а г р у з к а 8). Препарат 7 представляет исходный образец № 1, перекристаллизованный из водного раствора и высушенный в вакууме. Первое превращение для этого препарата протекает со скоростью $\left(\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{\text{макс}} = 0{,}112 \text{ мин.}^{-1}\right)$, в 7 раз меньшей, чем для последующего опыта 2 $\left(\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{\text{макс}} = 0{,}810 \text{ мин.}^{-1}\right)$, проведенного при той же температуре (36,10°). По сравнению с препаратами 4, 5 и 6 скорость первого превращения IV→III, а также последующих превращений, проводившихся

Таблица 3

Средние значения максимальной скорости (мин.$^{-1}$) превращения модификации азотнокислого аммония IV→III для исследованных препаратов

№ препаратов и загрузок	Температура						
	33,60°	34,05°	34,60°	35,05°	35,60°	36,10°	Первое превращение при 36,1°
	$\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{макс}$	$\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{макс}$	$\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{макс}$	$\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{макс}$	$\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{макс}$	$\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{макс}$	$\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{макс}$
2 (2)	0,037	0,072	0,122	0,222	0,310	0,370	—
3 (3)	0,024	0,082	0,125	0,211	0,290		
4 (4)	0,031	0,090	0,113	0,160	—	0,310	0,025
5 (5)	0,028	0,091	0,105	0,151	0,280	0,280	0,023
5 (6)	—	—	—	—	—	0,280	0,011
6 (7)	—	0,061	—	0,188	—	0,350	0,016
7 (8)	—	0,150	—	—	—	0,810	0,112
8 (9)	—	0,085	—	0,150	—	0,370	0,046
5 (10)	—	—	—	—	—	0,190	—
9 (11)	—	0,122	—	0,470	—	0,900	0,450

Примечание. Первое превращение препарата 4 проводилось при 38,18°.

при температуре 36,1°, в случае препарата 7 значительно больше. Так, в первом опыте по сравнению с препаратом 5 (загрузка 5) скорость больше в 5 раз, а скорость последующих превращений превышает скорость соответствующих превращений препарата 5 (загрузка 5) в 2—3 раза.

Препарат 8 (загрузка 9). Препарат 8 представлял собой исходную соль (образец 1), загруженную в дилатометр без предварительной сушки, с влажностью 0,085% (определенной по потере веса при сушке в вакууме). В опыте 1 $\left(\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{макс} = 0{,}046 \text{ мин.}^{-1}\right)$, так же как и в случае препаратов 4, 5, 6 и 7, превращение протекало медленнее (в 8 раз), чем в последующем опыте $\left(\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{макс} = 0{,}370 \text{ мин.}^{-1}\right)$, проведенном при той же температуре —36,10°. В опытах с препаратом 8 наблюдается разброс точек у максимума скорости, наблюдавшийся также в опытах с препаратом 4, что, повидимому, связано с влиянием влаги, присутствующей в этих препаратах.

Препарат 5 (загрузка 10). Чтобы выяснить влияние дилатометрической жидкости на характер превращения, с препаратом 5 были проведены опыты с использованием в качестве дилатометрической жидкости бензола вместо ртути. При работе с бензолом наблюдались трудности, которые делают результаты опытов при более низких температурах недостаточно точными. Поэтому ниже приводятся результаты только двух опытов, проведенных при температуре 36,15°, при которой скорость сравнительно велика, а поэтому влияние побочных причин меньше. В этих опытах $\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{макс}$ равна соответственно 0,185 и 0,195 мин.$^{-1}$, а значение $t_{макс}$ 5,5 мин. Оба опыта дают близкие результаты. Указанные значения скорости несколько ниже, чем для других препаратов, в которых дилатометрической жидкостью служила ртуть.

Препарат 9 (загрузка 11). На этой загрузке было выяснено влияние предварительного измельчения азотнокислого аммония в фарфоровой ступке на скорость превращения. Уже первое превращение препарата 9 при температуре 36,1° протекало со значительно большей скоростью $\left(\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{макс}\right) = 0{,}450$ мин.$^{-1}$, чем в случае неизмельченных препа-

ратов. Так, например, для препарата 5 (загрузка 5) $\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{\text{макс}}$ при 36,06° для первого опыта равнялась всего 0,023 мин.$^{-1}$, т. е. меньше в 20 раз. Во втором опыте с препаратом 9 при той же температуре максимальная скорость равна 0,900 мин.$^{-1}$. Таким образом, происходит увеличение скорости по сравнению с первым превращением в два раза. Для неизмельченных препаратов 4 и 5 (загрузка 6) среднее значение скорости превращения при температуре 36,1° равно 0,310 и 0,280 мин.$^{-1}$ соответственно. Следовательно, в случае измельченного препарата 9 скорость и в последующих превращениях примерно в 3 раза больше, чем в соответствующих опытах с препаратами 3, 4 и 5.

Сравнение скорости превращения (IV → III) различных препаратов азотнокислого аммония

Для более наглядного сравнения описанных препаратов в табл. 3 приведены средние значения максимальной скорости для различных препаратов. В конце табл. 3 даны также значения максимальной скорости первого превращения для всех препаратов.

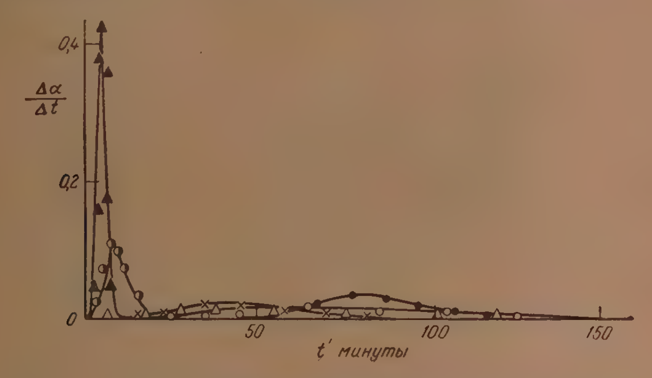


Рис. 6. Скорость первого превращения для разных препаратов. Температура 36,1°. × — препарат 5 (загрузка 5); △ — препарат 5 (загрузка 6); ○ — препарат 6; ◑ — препарат 7 (перекристаллизованный); ▲ — препарат 9 (измельченный); ● — препарат 4 (38,18°)

На рис. 6 дана графическая зависимость скорости от времени для первого превращения исследованных препаратов. Как видно из рис. 6, первое превращение препаратов 4, 5, 6 и 8 происходит примерно с одинаковой скоростью. У перекристаллизованного препарата 7 скорость в первом опыте в 5 раз, а у измельченного препарата 9 — в 20 раз выше.

Как видно из табл. 3, средние значения максимальной скорости превращения для препаратов 2, [1], 3, 4, 5, 6 и 7 (при одинаковых температурах) примерно равны между собой. При исследовании отдельных препаратов, в особенности препарата 5 (загрузка 6), было установлено, что постоянство скорости и воспроизводимость кинетических кривых наблюдались обычно, начиная с 5—7-го опытов. Для первых 2—6 опытов значения скорости несколько выше. Вследствие этого средние значения максимальной скорости (табл. 3, температура 36,1°) для препаратов 2, 6, 8 являются несколько завышенными, так как они получены из первых 2—4 опытов, проведенных при указанной температуре. На рис. 7 дана зависимость скорости от времени для ряда опытов с препаратами 2, 3, 4, 5, 6 и 8, проведенных при температуре 34,0—34,1°. Как видно из рис. 7, точки удовлетворительно укладываются на общую кривую. Эти данные позволяют говорить о достаточной воспроизводимости опытов, проведенных на различных препаратах. Это также подтверждается кривой *3*

рис. 8, которая представляет ход скорости со временем в опытах с препаратами 4 и 5 (загрузки 5 и 6), проведенных при температуре 36,06—36,1°.

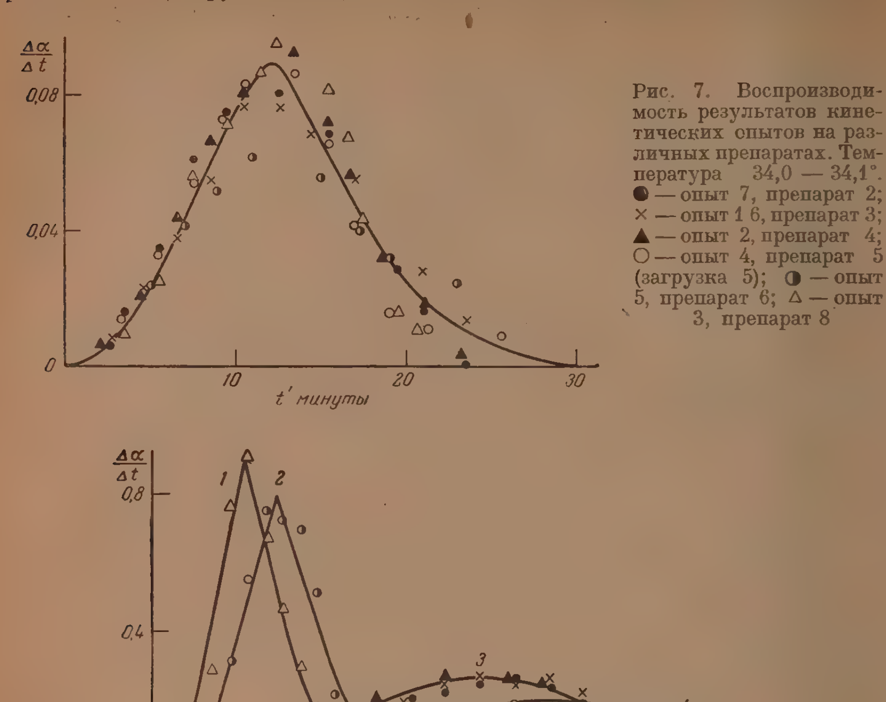


Рис. 7. Воспроизводимость результатов кинетических опытов на различных препаратах. Температура 34,0 — 34,1°. ● — опыт 7, препарат 2; × — опыт 1 6, препарат 3; ▲ — опыт 2, препарат 4; ○ — опыт 4, препарат 5 (загрузка 5); ◑ — опыт 5, препарат 6; △ — опыт 3, препарат 8

Рис. 8. А. Влияние измельчения на скорость превращения IV→III (кривые *1*, *2* и *3*, дилатометрическая жидкость — ртуть). Б. Влияние дилатометрической жидкости (кривая *4* — бензол). Температура 36,06—36,10°. Кривая *1* — препарат 9, опыт 2 (△). Кривая *2* — препарат 7, опыт 2 (◑). Кривая *3* — препараты 4, опыт 13 (●); 5 (загрузка 5), опыт 12 (×) и 5 (загрузка 6), опыт 13 (▲). Кривая *4* — препарат 5 (загрузка 10), опыт 3 (○)

С наименьшей скоростью протекает превращение препарата 5 (загрузка 10) при использовании бензола в качестве дилатометрической жидкости (кривая *4*, рис. 8). Препарат 7 и особенно 9 (кривые *1* и *2*, рис. 8) показывают значительное увеличение скорости по сравнению с препаратами 4 и 5. Максимальная скорость во вторых опытах с препаратами 7 и 9 составляет соответственно 0,810 и 0,900 мин.$^{-1}$ (36,10°), т. е. увеличение скорости по сравнению с неизмельченными препаратами составляет 2,5—3 раза. То же наблюдается и при температуре 35,10° (в опыте с препаратом 9 $\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)_{\text{макс}} = 0{,}470$ мин.$^{-1}$, в то время как для препаратов 3, 4, 5 эти значения равны в среднем 0,211, 0,160 и 0,151 мин.$^{-1}$).

Таким образом, скорость превращения модификации азотнокислого аммония IV→III примерно одинакова для различных образцов, мало зависит от условий сушки препаратов, но значительно увеличивается в случае измельчения вещества как в результате механического измельчения (истирание в ступке), так и в результате перекристаллизации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Применимость топокинетического уравнения $\alpha=1-\exp(-kt^n)$ для описания экспериментальных данных.

Как и для препарата 2 [1], для всех исследованных препаратов была проверена применимость топокинетического уравнения [2]

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n) \tag{1}$$

для описания экспериментальных данных по кинетике превращения модификации IV→III. Проверка показала, что топокинетическое уравнение (1) оправдывается во всех опытах. Сказанное иллюстрируется рис. 9, на котором дана зависимость $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg t$ для ряда опытов с препаратом 3. Как видно из рис. 9, прямолинейная зависимость выполняется практически на всем протяжении превращения. Ввиду совершенно аналогичного характера графиков для других препаратов они не приводятся.

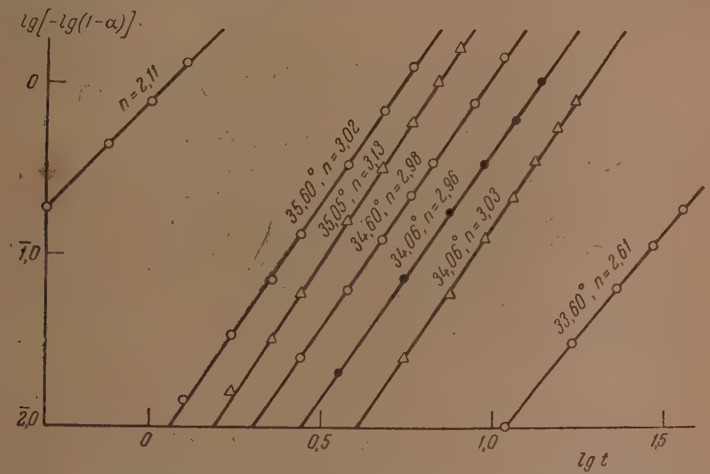


Рис. 9. Препарат 3 (загрузка 3). Применимость топокинетического уравнения $\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$ к превращению NH_4NO_3 IV→III

Из графиков, аналогичных приведенным на рис. 9, нами определены значения n для всех опытов. Значения n вычислены также по формуле

$$n = 1 + \left(\frac{\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\cdot t}{1-\alpha}\right)_{\text{макс}}. \tag{2}$$

Значения n, вычисленные из графиков, а также по формуле (2), и значения $\lg k$ для всех опытов, проведенных с препаратами 3, 4, 5 и 6, приведены в табл. 4. Как и в случае препарата 2 [1], все опыты, протекавшие без инкубационного периода, разделяются по величине n на две группы: с n, равным 3, и n, равным 2. Опыты, для которых n близко к 3, представляют те опыты, которые проводились с предварительной выдержкой модификации IV при комнатной температуре. Опыты же со значением n, близким к 2, являются опытами, проводившимися со сравнительно непродолжительной выдержкой (менее 4,5 час.) при температуре (30,0—31,5°), близкой к точке перехода. В случае недостаточно длительной выдержки при комнатной температуре (см., например, опыты с препаратом 3) наблюдаются значения n, промежуточные между 2 и 3.

Для опытов, протекавших с инкубационным периодом [препараты 4

Таблица 4

Численные значения n и $\lg k$ для опытов по превращению NH_4NO_3 (IV)→NH_4NO_3 (III)

Препараты															
3 (3)				4 (4)				5 (5)				6 (7)			
Температура	$n_{граф.}$	$n_{вычисл.}$	$\lg k$	температура	$n_{граф.}$	$n_{вычисл.}$	$\lg k$	температура	$n_{граф.}$	$n_{вычисл.}$	$\lg k$	температура	$n_{граф.}$	$n_{вычисл.}$	$\lg k$
35,60	2,73	2,98	$\bar{3}$,493	38,18	3,08	3,32	$\bar{6}$,400	—	—	—	—	36,10	3,03	2,81	$\bar{7}$,860
34,60	2,98	3,06	$\bar{3}$,077	34,00	3,00	3,51	$\bar{4}$,285	35,50	2,86	3,57	$\bar{3}$,820	36,10	2,92	2,98	$\bar{2}$,139
34,06	2,96	3,10	$\bar{4}$,598	34,00	3,19	3,61	$\bar{5}$,867	34,00	2,93	3,02	$\bar{4}$,413	36,10	3,06	2,84	$\bar{2}$,140
35,05	3,13	3,07	$\bar{3}$,497	33,60	2,89	2,92	$\bar{6}$,905	34,00	2,91	3,04	$\bar{4}$,270	36,10	3,05	3,02	$\bar{3}$,860
35,05	1,94	1,89	$\bar{1}$,915	33,60	3,14	3,56	$\bar{6}$,825	33,60	3,00	3,01	$\bar{5}$,470	34,10	2,46	2,38	$\bar{4}$,043
35,05	3,02	3,15	$\bar{3}$,480	34,55	3,10	3,33	$\bar{4}$,572	33,60	2,57	2,65	$\bar{6}$,932	34,10	2,80	2,63	$\bar{5}$,670
35,05	2,85	3,01	$\bar{3}$,636	—	—	—	—	33,60	2,76	2,86	$\bar{6}$,879	35,10	3,02	3,08	$\bar{3}$,180
35,05	2,12	2,17	$\bar{1}$,915	34,55	3,13	3,03	$\bar{4}$,465	34,55	2,75	3,03	$\bar{4}$,304	34,10	3,96	3,35	$\bar{4}$,140
35,05	3,10	3,14	$\bar{3}$,318	34,55	—	—	—	34,55	2,78	2,84	$\bar{4}$,578				
35,05	3,03	3,00	$\bar{3}$,360	35,05	2,96	2,86	$\bar{4}$,750	35,05	2,72	2,84	$\bar{3}$,097				
35,05	2,84	2,96	$\bar{3}$,305	35,05	3,23	4,00	$\bar{3}$,093	35,05	2,70	3,74	$\bar{3}$,000				
35,05	2,93	2,94	$\bar{3}$,380	36,06	3,98	3,80	$\bar{3}$,750	36,06	2,88	3,50	$\bar{3}$,530				
35,05	2,18	2,09	$\bar{1}$,621	36,06	2,98	3,50	$\bar{3}$,687	36,06	2,72	2,69	$\bar{3}$,400				
35,05	3,01	3,10	$\bar{3}$,311	37,11	3,11	2,95	$\bar{2}$,347	37,11	2,72	3,11	$\bar{2}$,038				
34,06	2,86	3,01	$\bar{4}$,216	37,11	2,92	3,65	$\bar{3}$,866	37,11	2,92	3,23	$\bar{3}$,896				
34,06	2,77	2,65	$\bar{4}$,240	38,11	3,50	4,08	$\bar{2}$,423	38,11	2,83	2,83	$\bar{2}$,117				
34,06	2,95	2,91	$\bar{4}$,456	38,11	3,75	4,02	$\bar{2}$,300	38,11	3,00	3,34	$\bar{2}$,476				
34,06	2,66	2,56	$\bar{4}$,786	33,12	—	—	—	—	=	—	—				
35,60	3,02	2,95	$\bar{3}$,812	33,60	2,96	3,43	$\bar{7}$,787	—	—	—	—				
35,60	2,11	1,89	$\bar{1}$,845	33,60	3,36	3,15	$\bar{6}$,646	33,60	2,71	3,03	$\bar{6}$,276				
35,60	2,60	2,40	$\bar{1}$,021	—	—	—	—	34,00	2,81	2,76	$\bar{6}$,930				
34,06	3,03	3,24	$\bar{4}$,140	38,11	3,60	3,80	$\bar{2}$,204	38,11	2,88	3,09	$\bar{2}$,067				
34,06	3,07	3,36	$\bar{4}$,140	36,06	3,30	3,35	$\bar{3}$,532	—	—	—	—				
34,06	2,87	2,72	$\bar{5}$,956	—	—	—	—	36,06	2,76	2,64	$\bar{3}$,214				
35,60	2,66	2,75	$\bar{3}$,545	—	—	—	—	36,06	2,73	2,74	$\bar{3}$,226				

и 5 (загрузка 6)], значения n колеблются от 3,6 до 17,0. Если же уменьшить время на величину инкубационного периода, то оказывается, что и в данном случае $n = 3$. Сказанное можно видеть из рис. 10, где нанесены значения $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ по $\lg t$ для двух опытов с препаратом 4. На этом же рис. 10 для тех же опытов $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ нанесен по $\lg(t - t_{инк})$. Как видно, при последнем способе нанесения линии имеют наклон, близкий к 3.

Для дополнительной иллюстрации применимости топокинетического уравнения (1) на рис. 11 для ряда опытов с препаратом 3, проведенных при температуре 35,05°, дано сравнение теоретической зависимости доли прореагировавшего вещества от времени (значения α вычислены при помощи целочисленного значения $n = 3$ и значений $\lg k$, полученных из экспериментальных данных) со значениями α, определенными экспериментально. На вычерченные кривые нанесены опытные значения α, обозначенные кружками. Каждая теоретическая кривая смещена относительно предыдущей на 2 мин. Как видно из рис. 11, экспериментальные значения α хорошо укладываются на кривые, рассчитанные по теоретической формуле, на всем их протяжении.

С целью проверки применимости уравнения Аррениуса найденные значения $\lg k$ отложены на рис. 12 как функция $\frac{1}{T}$. Из рис. 12 видно, что ли-

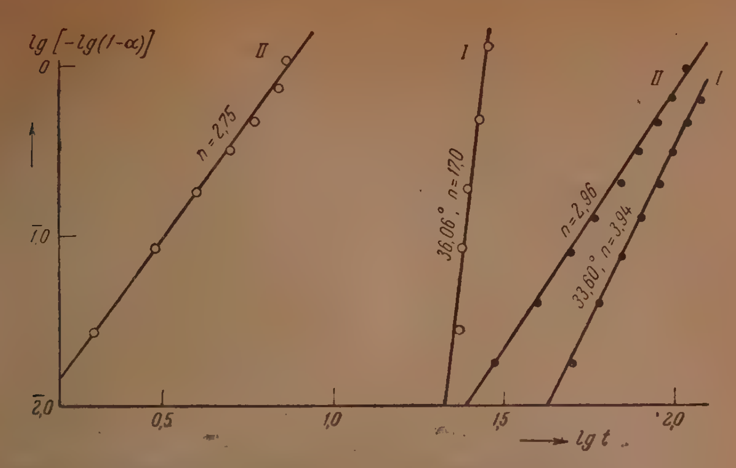


Рис. 10. Препарат 4 (загрузка 4). *I* — зависимость $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg t$. II — зависимость $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg(t-t_{\text{инк}})$

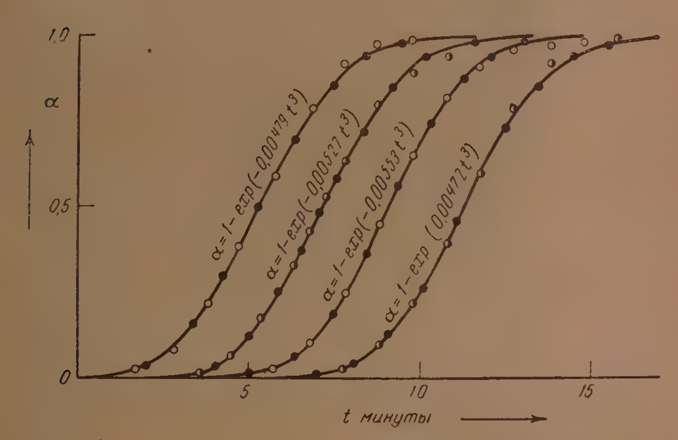


Рис. 11. Препарат 3 (загрузка 3). Вычисленные кривые с нанесенными на них экспериментальными данными. $T = 35{,}05°$. Начало каждого опыта смещено относительно предыдущего на 2 мин.; ○ — опытные точки, ● — вычисленные кривые

нейная зависимость между $\lg k$ и $\frac{1}{T}$ не имеет места. В то же время значения величин $\lg k$ для препаратов 2, 3, 4, 5 и 6 удовлетворительно укладываются на общую кривую, что свидетельствует об удовлетворительной воспроизводимости значений $\lg k$.

Результаты анализа экспериментальных данных по кинетике превращения модификаций азотнокислого аммония IV→III для исследованных препаратов совпадают с таковыми для препарата 2 в том отношении, что они подтверждают представление о ходе данного процесса через возникновение начальных центров и последующий рост ядер реакции вновь образовавшейся фазы III за счет фазы IV.

Численные значения показателя n в топокинетическом уравнении (1), равные 2 и 3 (см. также [1]), свидетельствуют о том, что начальные центры имеют линейный характер (ребра кристаллов). При температуре выдержки

в 14—23° все начальные центры исчезают, а в ходе последующего превращения IV→III они образуются с примерно постоянной скоростью. Следствием этого является значение $n = 3$ в уравнении $\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$. В опытах же с предварительной не слишком длительной выдержкой при 30,0—31,5° остаются зародыши фазы III, так что при дальнейшем превращении IV→III реакция идет за счет роста уже готовых начальных центров, в результате чего значение n снижается до 2.

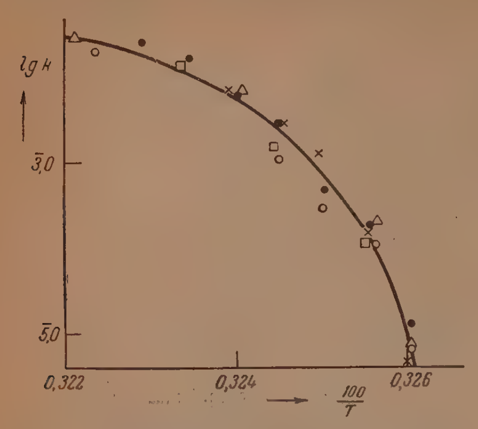


Рис. 12. Температурная зависимость скорости превращения HN_4NO_3 IV → III (lg k). ● — препарат 2; × — препарат 3; ○ — препарат 4; △ — препарат 5 (загрузка 5); □ — препарат 6

При исследовании препарата 2 длительность выдержки при температуре около 30° не превышала 3 час., в результате чего наблюдались только значения $n = 2$, что свидетельствовало о наличии готовых зародышей фазы III, не исчезающих при этой температуре. На препарате 3 в настоящей работе установлено, что длительная выдержка (5—6 час.) и при температуре 30,0—31,5° ведет к снижению скорости превращения и к повышению значения n до 3 (см. опыт с препаратом 3).

В то же время, в случае выдержки модификации IV при комнатной температуре (22—23°) в течение менее 30 мин. (см. препарат 3), наблюдаются меньшие значения n (табл. 4), а именно около 2,5. Такие значения n свидетельствуют о том, что при непродолжительной выдержке при комнатной температуре часть зародышей модификаций III не была уничтожена и на этих зародышах происходит рост ядер реакции с самого начала процесса; в то же время идет и образование новых ядер реакции, так что n получает промежуточное значение между 2 и 3, близкое к 2,5.

Таким образом, следует говорить не о равновесной концентрации зародышей фазы III при всех температурах ниже точки перехода, но лишь о неравновесном их количестве, сохраняющемся некоторое время благодаря малой скорости исчезновения.

Заслуживает внимания факт резкого увеличения скорости превращения NH_4NO_3 IV → III в результате измельчания азотнокислого аммония, происходящего как при перекристаллизации (препарат 7), так и при растирании в ступке (препарат 9). Наблюдавшееся в работе увеличение скорости превращения в результате измельчения препаратов, в общем соответствует обычным представлениям о влиянии степени раздробленности твердых веществ на повышение их реакционной способности как вследствие увеличения общей поверхности вещества, так и благодаря увеличению дефектных мест (нарушений кристаллической структуры).

Эти данные по увеличению скорости измельченных препаратов следует сравнить с изменением скорости в последовательных опытах с отдельными препаратами. В препаратах 2 и 3, подвергавшихся при сушке превращениям IV ⇄ III, скорость в первом опыте того же порядка, что и в последующих превращениях. Напротив, в препаратах 4, 5, 6, 7 и 9, сушка которых проводилась при температуре ниже точки перехода, скорость первого превращения значительно меньше скорости в последующих опытах. Подобное увеличение скорости возможно объяснить тем, что при первом превращении IV → III происходит значительное раздробление кристаллов, благодаря чему скорость второго и последующих превращений оказы-

вается значительно выше. Правда, после 4—5-го превращения, как правило, наблюдается некоторое спадание скорости (в 1,5—2 раза), которое как будто свидетельствует об обратном процессе укрупнения кристаллов в результате последовательных превращений. Так как на скорость превращения влияет не только общая поверхность, но и число дефектных мест, на которых идет образование начальных центров, то, очевидно, существующие здесь отношения сложнее и не могут объясняться только с точки зрения изменения степени дробления и общей поверхности. Возможно, что спадание скорости в нескольких превращениях, следующих за первым, свидетельствует об уменьшении числа таких дефектных мест таким образом, что, в конце концов, достигается некоторое стационарное состояние с установившейся величиной поверхности и числом дефектных мест на ней.

ВЫВОДЫ

1. Скорость первого превращения модификации NH_4NO_3 IV→III для препаратов, не претерпевших превращений IV→III в процессе предварительной сушки, значительно ниже (в десятки раз) скорости последующих превращений.

2. Последующие превращения IV→III, при условии предварительной выдержки модификации IV при комнатной температуре длительностью более 30 мин., протекают (при постоянной температуре) примерно с одинаковой скоростью, за исключением первых 2—6 опытов, в которых скорость несколько выше. При длительности выдержки менее 30 мин. наблюдается рост скорости с уменьшением времени выдержки.

3. В опытах с предварительной выдержкой модификации IV при 30,0—31,5° наблюдается уменьшение скорости при увеличении времени выдержки. Это уменьшение невелико при выдержке до 4,5 час. и значительно больше при большей длительности выдержки. При длительности выдержки более 6 час. скорость последующего превращения IV→III уменьшается в 4—6 раз и становится примерно равной скорости в опытах с предварительной выдержкой при комнатной температуре длительностью более 30 минут.

4. При достаточно длительной выдержке модификации IV при комнатной температуре условия (температура) предшествовавшего превращения NH_4NO_3 III→IV не влияют на скорость последующего превращения IV→III.

5. При соблюдении одинаковых условий, предшествующих опыту (длительность и температура выдержки), в опытах с различными образцами и препаратами, подвергавшимися сушке при различных режимах, наблюдается удовлетворительная воспроизводимость кинетических результатов.

6. Измельчение препарата (в результате механического истирания и перекристаллизации) приводит к значительному увеличению скорости превращения IV→III.

7. Обобщенное топокинетическое уравнение $\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$ описывает кинетику превращения модификаций IV→III на всем протяжении опытов, со всеми препаратами, независимо от условий их предварительной обработки.

Академия Наук БССР
Институт химии
Минск

Поступила
4. V. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Ерофеев и Н. М. Мицкевич, Журн. физ. химии, 24, 1235, 1950.
2. Б. В. Ерофеев, ДАН, 52, 515, 1946.

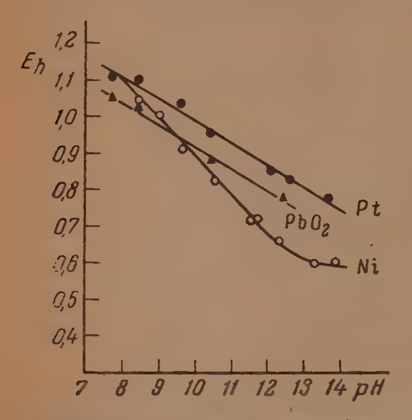
О ВЕЛИЧИНЕ НОРМАЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПАРЫ $Ni^{++} - Ni(OH)_4$ И СВОЙСТВАХ ГИДРОПЕРЕКИСИ НИКЕЛЯ

С. И. Соболь

Высший окисел никеля — перекись NiO_2, или, точнее, гидроперекись $Ni(OH)_4$, является одним из самых сильных из известных до сих пор химических окислителей. В качестве такового он находит важное применение в современной технике — в щелочных аккумуляторах и в металлургии никеля для очистки никелевого электролита от кобальта и железа [1—3].

Практика гидрометаллургии свидетельствует о том, что соли двухвалентного кобальта окисляются легче солей двухвалентного никеля. Между тем известные из литературы данные о величинах нормальных окислительно-восстановительных потенциалов пар: $Co^{++} - Co^{+++}$ — 1,82 V и Ni^{++}—NiO_2—1,75 V, находятся в противоречии с этими фактами.

В связи с этим уточнение величины нормального окислительно-восстановительного потенциала пары Ni^{++}—$Ni(OH_4)$ представляет теоретический и практический интерес.



Изменение потенциала гидроперекиси никеля на различных электродах в зависимости от pH среды по (Гайсинскому и Куэсней)

Следует заметить, что в настоящее время существование соединений трехвалентного никеля отрицается и гидроокись никеля $Ni(OH)_3$ считают твердым раствором $Ni(OH)_2$ в $Ni(OH)_4$.

Латимер [4] сделал попытку вычислить нормальный потенциал пары $Ni^{++} - NiO_2$, использовав величину потенциала реакции:

$$Ni(OH)_2 + 2OH^- = NiO_2 + 2H_2O + 2e, \tag{1}$$

изучавшейся Ферстером в связи с его работами по никелевым аккумуляторам.

При зарядке аккумулятора максимальный потенциал положительной никелевой пластины достигает 0,56 V и соответствует, по мнению А. П. Окатова [5], потенциалу перекиси никеля.

Однако вследствие разложения перекиси потенциал уменьшается сначала быстро, затем более медленно, и спустя несколько суток достигает устойчивой величины 0,48 — 0,49 V.

Несмотря на это, Латимер приписал реакции (1) потенциал 0,49 V, хотя ясно, что он должен быть выше, если речь идет об окислении гидрата закиси никеля до перекиси, а не до продукта разложения последней.

Нормальный потенциал пары $Ni^{++} - NiO_2$ в кислой среде Латимер вычислил из окислительно-восстановительного процесса, схематически выражаемого реакцией:

$$Ni^{++} + 2H_2O = NiO_2 + 4H^+ + 2e, \tag{2}$$

и получил величину $E_0 = -1,75$ V. Самый расчет не приводится.

Для получения правильного результата при экспериментальном определении величин окислительно-восстановительных потенциалов различных пар применяют

индифферентный электрод, обменивающийся электронами с соответствующими ионами, но сам при этом химически не изменяющийся.

С этой точки зрения, электрод из металлического никеля (с нанесенной на него активной массой из высших окислов никеля) не является удовлетворительным, и в большинстве электрохимических исследований применяется платиновый (реже золотой) электрод.

Сравнительное изучение потенциала перекиси никеля на никелевом и платиновом электроде, а также на электроде из перекиси свинца было недавно выполнено Гайсинским и Куэсней [6]. Результаты измерений окислительно-восстановительного потенциала, производившихся в щелочном расстворе с переменной величиной pH, показаны на рисунке; видно, что на платиновом электроде потенциал активной массы значительно отличается от потенциалов, создающихся на электродах из других материалов.

При pH=14 потенциал реакции (1) имеет величину 0,62 V на никелевом и 0,76 V на платиновом электроде.

В свете этих данных, а также в связи с уточнением величины произведения растворимости гидрозакиси никеля, необходимо заново произвести расчет нормального потенциала пары: Ni^{++} —NiO_2.

Реакцию (2) можно представить в виде суммы следующих трех реакций:

$$Ni(OH)_2 + 2OH^- = NiO_2 + 2H_2O + 2e \qquad (1)$$

$$Ni^{++} + 2OH^- = Ni(OH)_2 \qquad (3)$$

$$4(H_2O = H^+ + OH^-) \qquad (4)$$

$$Ni^+ + 2H_2O = NiO_2 + 4H^+ + 2e. \qquad (2)$$

Свободная энергия реакции (2) равна алгебраической сумме свободных энергий составляющих реакций:

$$F_2 = \Delta F_1 + \Delta F_2 + 4\Delta F_4.$$

Реакцию (1) можно записать и в такой форме:

$$Ni(OH)_2 + 2OH^- = Ni(OH)_4 + 2e, \qquad (5)$$

которая более правильно представляет химизм процесса в водной пульпе, поскольку продуктом реакции является гидроперекись никеля. Эта форма записи реакции (1) приводит к несколько отличной записи суммарной реакции:

$$Ni^{++} + 4H_2O = Ni(OH)_4 + 4H^+ + 2e, \qquad (6)$$

но ничего не меняет в уравнении для свободной энергии.

Произведем подсчет величин.

Реакция (1)

а) из величины потенциала —0,49 V

$$\Delta F_1 = -23066.\ nE = +22595 \text{ кал};$$

б) из величины потенциала — 0,76 V

$$\Delta F_1 = +35060 \text{ кал}.$$

Реакция (3)

Свободная энергия этой реакции может быть подсчитана из величины произведения растворимости гидрата закиси никеля по уравнению:

$$\Delta F_3 = RT \ln k = -1360 \lg L,$$

так как $k = \frac{1}{L}$, где

$$L = [Ni^{++}][OH^-]^2.$$

Сравнивая величину $L = 1{,}6 \cdot 10^{-16}$, вычисленную Виджесом при исследовании равновесия с аммиачными комплексами никеля, с $L = 8{,}7 \cdot 10^{-19}$, полученной Бриттоном при исследовании гидролиза хлорида никеля, Латимер для расчетов выбрал первую, сочтя вторую слишком малой [7].

По последним данным [8] величина L $Ni(OH)_2$ при 25° составляет $6{,}5 \cdot 10^{-18}$.

Соответственно, величины свободной энергии реакции (3) имеют следующие значения:

$$\Delta F_3 = -20600 \text{ кал}$$

$$\Delta F_3 = -24600 \quad "$$

$$\Delta F_3 = -23450 \quad "$$

Реакция (4)

Свободная энергия реакции $H^+ + OH^- = H_2O$ выражается уравнением [9]

$$\Delta F_4^0 = 29210 + 53\, T \ln T - 335{,}86\, T,$$

откуда для $T = 298{,}1°$

$$\Delta F_4 = +19310 \text{ кал.}$$

Проверка расчета Латимера:

$$\Delta F_2 = 22595 - 20600 + 4 \cdot 19310 = 79835 \text{ кал},$$

откуда

$$E_0 = -\frac{79835}{23066 \cdot 2} = -1{,}73\,\text{V}.$$

По новым термодинамическим данным:

$$\Delta F_2 = 35060 - 23450 + 4 \cdot 19310 = 88850 \text{ кал},$$

откуда

$$E_0 = -\frac{88850}{23066 \cdot 2} = -1{,}93\,\text{V}.$$

По величине окислительно-восстановительного потенциала, пара $Ni^{++} - Ni(OH)_4$, в таблице нормальных потенциалов теперь должна расположиться сразу же вслед за самым сильным химическим окислителем — фтором (пара $2F^- - F_{2газ}$ имеет нормальный потенциал $-2{,}85$ V, а пара кислород—озон $-1{,}90$ V).

Ионы четырехвалентного никеля, образующиеся вследствие частичной диссоциации гидроперекиси, F могут легко разлагать ионы гидроксила по такой схеме:

$$Ni(OH)_4 = Ni^{++++} + 4OH^-,$$

$$Ni^{++++} + 2OH^- = Ni^{++} + \frac{1}{2}O_2 + H_2O.$$

Так как при этом остается в избытке 2 гидроксил-иона, то восстановленный ион никеля должен образовать молекулу гидрата закиси, которая заместит в частице гидроперекиси соответствующую молекулу $Ni(OH)_4$.

Такой цепью реакций можно представить себе процесс разложения гидроперекиси никеля и образование твердого раствора $Ni(OH)_2$ в $Ni(OH)_4$.

Понятно поэтому, почему гидроперекись никеля не может быть получена в чистом виде.

Выводы

1. На основании новых термодинамических и электрохимических данных, опубликованных в литературе в последние 2—4 года, произведен расчет величины нормального окислительно-восстановительного потенциала пары — ион двухвалентного никеля — перекись никеля; новое значение равно — 1,93 V вместо — 1,75 V по вычислениям Латимера.

2. Высказано предположение о механизме разложения гидроперекиси никеля и образования твердого раствора $Ni(OH)_2$ в $Ni(OH)_4$.

Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов «Гинцветмет»
Москва

Поступило
19. V. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Цейдлер, Металлургия никеля, 1947, стр. 271—2.
2. Я. М. Песин, О. П. Андреева, А. М. Морено и М. П. Шманцарь, «Цветная металлургия», № 8, 1941.
3. С. А. Плетенев, Цветные металлы, № 8, 1939.
4. W. M. Latimer, The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, N.—Y., 190, 1938.
5. А. П. Окатов, Химические источники тока, 1948, стр. 281.
6. M. Haissincky et M. Quesney, C. R., **223**, 792, 1947.
7. См. [5], стр. 188.
8. K. H. Geyer a. A. B. Garret, Journ. Amer. Chem. Soc., **71**, 2973, 1949.
9. «Сборник физико-химических величин» Технической энциклопедии, т. X, стр. 160.

ВЛИЯНИЕ ГЛИЦЕРИНА И САХАРОЗЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ СОЧЕТАНИЯ п-НИТРОБЕНЗОЛДИАЗОНИЯ С ДИЭТИЛАНИЛИНОМ

В. В. Козлов и Б. И. Степанов

Целью настоящей работы было количественное изучение обнаруженного нами ускоряющего действия глицерина на реакцию азосочетания [1], а также попытка распространить это наблюдение на некоторые другие, кроме глицерина, вещества. В качестве объекта для изучения влияния этих веществ была избрана реакция сочетания п-нитробензолдиазония с диэтиланилином, на примере которой мы испытывали действие пиридина [2] и хинолина [3].

Сочетание в растворах глицерина

Реакция осуществлялась в тех же условиях, и константа скорости сочетания рассчитывалась по тому же уравнению, что и в опытах с добавкой пиридина и хинолина. Сочетание проводилось при 15°, начальное значение pH реакционной массы во всех опытах составляло 3,5. В этих условиях, по нашим измерениям [2], константа скорости сочетания п-нитробензолдиазония с диэтиланилином в водной среде $K_{15} \cdot 10^4 = 7,39 \pm \pm 0,020$ л·г-мол$^{-1}$·мин$^{-1}$. Полученные данные приведены в табл. 1 (обозначения те же, что и в предыдущих работах [2]).

Из табл. 1 следует, что в присутствии глицерина реакция между п-нитробензолдиазонием и диэтиланилином ускоряется и притом в тем большей степени, чем выше концентрация глицерина в реакционной массе. Эти данные подтверждают обнаруженную нами ранее [1] на примерах сочетания м-бисдиазобензола с м-фенилендиамином и п-нитробензолдиазония с нафтионовой кислотой способность глицерина ускорять реакцию азосочетания. Повидимому, это действие является общим по отношению к любым реакциям азосочетания. При этом глицерин оказывается более эффективной добавкой, нежели пиридин и хинолин. Так, константа скорости сочетания при 15° в присутствии глицерина в количестве 0,364 г-мол/л соответствует таковой для пиридинового раствора [2] концентрации 0,72 г-мол/л, а в присутствии глицерина в количестве 0,727 г-мол/л приближается к таковой для пиридинового раствора концентрации 1,74 г-мол/л. В растворе глицерина концентрации 1,273 г-мол/л сочетание п-нитробензолдиазония с диэтиланилином протекает в 3,5 раза быстрее, чем в водной среде.

Сочетание в растворах сахарозы

В опытах по диазотированию м-фенилендиамина в присутствии различных добавок [1] мы обнаружили аналогию в действии глицерина и других многоатомных спиртов, с одной стороны, и некоторых углеводов — с другой. Представлялось поэтому интересным проверить наличие такой аналогии в действии многоатомных спиртов и углеводов и на реакцию азосочетания.

Опыты сочетания п-нитробензолдиазония с диэтиланилином в присутствии сахарозы проводились, как и в случае с глицерином, при 15° и начальном значении pH = 3,5. Результаты опытов представлены в табл. 2 (расчетная формула и обозначения — как в предыдущих работах [2]).

Таблица 1

Константы скорости сочетания п-нитробензолдиазония с диэтиланилином в растворах глицерина при 15° ($a = 0{,}1500$ г-мол/л)

Концентрац. глицерина г-мол/л	z мин.	Азота			$a - x$ г-мол/л	$K_{15} \cdot 10^4$ л·г-мол$^{-1}$·мин$^{-1}$
		v мл	b мм рт. ст.	t°C		
0,364	50	24,8	761	17	0,1025	16,40
0,364	60	24,3	758	18	0,0993	16,36
						Ср. 16,38±0,013
0,727	25	27,5	755	19	0,1114	19,60
0,727	30	26,7	755	18	0,1089	19,02
0,727	50	23,9	755	18	0,0975	21,40
0,727	70	22,2	755	17	0,0912	21,12
						Ср. 20,28±0,384
1,273	45	23,1	761	19	0,0947	27,32
1,273	90	19,6	761	16	0,0815	25,65
1,273	156	16,8	760	18	0,0690	25,60
						Ср. 26,19±0,371

Таблица 2

Константы скорости сочетания п-нитробензолдиазония с диэтиланилином в растворах сахарозы при 15° (a=0,1500 г-мол/л)

Концентр. сахарозы г-мол/л	z мин.	Азота			$a-x$ г-мол/л	$K_{15} \cdot 10^4$ л·г-мол$^{-1}$·мин$^{-1}$
		v мл	b мм рт. ст.	t°C		
0,0855	18	31,0	736	19	0,1225	12,22
0,0855	60	25,9	746	19	0,1039	12,68
0,0855	90	24,5	736	19	0,0968	12,55
						Ср. 12,48±0,088
0,196	15	28,7	750	19	0,1157	24,66
0,196	30	25,9	750	16	0,1057	23,00
0,196	42	25,2	744	21	0,0997	23,10
0,196	60	23,0	757	19	0,0935	22,18
0,196	100	21,1	736	19	0,0836	21,00
0,196	145	18,3	744	22	0,0722	24,07
						Ср. 23,00±0,357
0,368	15	25,7	758	20	0,1043	50,00
0,368	15	25,2	748	17	0,1022	56,00
0,368	25	23,4	744	19	0,0935	54,15
0,368	40	20,1	757	16	0,0829	54,20
0,368	40	20,5	748	17	0,0833	53,49
0,368	60	16,0	758	18	0,0652	52,50
						Ср. 53,39±0,553

Как видно из табл. 2, сахароза влияет на реакцию азосочетания в том же направлении, что и глицерин, пиридин и хинолин, т. е. ускоряет эту

реакцию, причем это действие возрастает по мере увеличения концентрации сахарозы в реакционном растворе.

Полученные данные говорят об исключительно высокой эффективности сахарозы по отношению к реакции азосочетания. Уже в растворе сахарозы концентрации 0,196 г-мол/л реакция идет быстрее, чем в глицериновом растворе концентрации 0,727 г-мол/л и в пиридиновом растворе концентрации 1,74 г-мол/л [2]. Константа же скорости сочетания в сахарном растворе концентрации 0,368 г-мол/л в 3,5 раза превосходит константу для пиридинового раствора такой же концентрации, в 2 раза — константу для раствора глицерина концентрации 1,273 г-мол/л и в 7,2 раза — константу скорости сочетания в водной среде.

Выводы

1. Определены константы скорости реакции сочетания п-нитробензолдиазония с диэтиланилином при 15° в растворах глицерина и сахарозы различных концентраций.

2. Констатировано ускоряющее действие глицерина и сахарозы на реакцию азосочетания и существование зависимости между концентрацией глицерина и сахарозы в реакционной массе и скоростью реакции азосочетания.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
16.V.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Козлов, Б. И. Степанов, Журн. общ. химии, 10, 1510, 1940.
2. В. В. Козлов, Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, 26, 592, 1952.
3. В. В. Козлов, Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, 26, 701, 1952.

РОЛЬ ПОЛЯРНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ НА РТУТНОМ КАТОДЕ

С. А. Войткевич

В литературе имеется достаточное число экспериментальных данных для обсуждения вопроса о влиянии строения органических соединений на их способность восстанавливаться на ртутном катоде. Большинство этих данных получены полярографическим способом для капельного ртутного катода, причем легкость восстановления органической молекулы с достаточной степенью точности определяется величинами полярографических «потенциала восстановления» или «потенциала полуволны». Легко идущие восстановительные процессы требуют малой затраты энергии и соответственно, протекают при малых отрицательных потенциалах катода.

Гейровский [1], рассматривая вопрос влияния строения органического деполяризатора, приходит к выводу, что на капельном ртутном катоде легче всего восстанавливаются молекулы, способные к деформации электронной структуры, в частности соединения с сопряженными двойными связями. Шиката и Тачи [2] считают, что восстановление облегчается с увеличением числа электроотрицательных групп в молекуле. Кольтгоф и Лингейн при разборе этого вопроса [3] не пришли к какому-нибудь определенному выводу. Они пишут, что «при настоящем уровне наших знаний следует с осторожностью обобщать результаты, полученные при изучении влияния замещающих групп на потенциал восстановления какой-нибудь восстанавливаемой группы», так как введение одной и той же группы в различные молекулы часто оказывает противоположное влияние. О. Л. Капцан и М. Б. Нейман в своем недавнем обзоре [4] отмечают роль введения карбоксила в галоидопроизводные углеводородов, наличия двойной связи и влияние ряда других факторов.

В настоящей статье делается попытка рассмотреть имеющийся экспериментальный материал с точки зрения влияния полярности восстанавливаемых молекул.

Если предположить, что восстановление на ртутном катоде происходит путем передачи электронов с поверхности катода на положительно заряженную часть молекулы при одновременном или последующем присоединении протонов к местам повышенной электронной плотности *, то роль полярности молекулы становится вполне очевидной: электроны легче всего абсорбируются молекулами, имеющими наибольший эффективный положительный заряд, ориентированный к катоду, т. е. молекулами, восстанавливаемые группы которых обладают наибольшим дипольным моментом.

Сравнение деполяризующей способности, проявляемой различными органическими соединениями при восстановлении на ртутном катоде (или других катодах с высоким водородным перенапряжением), показывает, что восстановлению подвержены вещества, молекулы которых обладают большими дипольными моментами: кетоны, предельные и непредельные альдегиды, нитросоединения (табл. 1). Лишь в редких случаях, когда молекулы обладают большой электронной поляризуемостью, на ртутном катоде удается восстановить неполярные соединения (например, дивинилацетилен).

* Повидимому, наиболее вероятным является присоединение протонов, связывающих восстанавливаемые молекулы и молекулы растворителя (воды) так называемой «водородной связью».

Таблица 1

Дипольные моменты и интенсивность восстановления

Наименование	Дипольный момент (в $1 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед.)	Интенсивность восстановления на Hg, Pb и т. п.
Несимметричные углеводороды с одиночной двойной связью	0,3—0,5	Не восстанавливаются
Карбоновые кислоты жирного ряда	0,8—1,6	» »
Спирты жирного ряда	1,6—1,7	» »
Альдегиды жирного ряда	2,3—2,7	Восстановление средней интенсивности
Кетоны жирного ряда	2,7—2,9	
Непредельные (α—β)-альдегиды	3,5—3,6	Легко восстанавливаются
Нитробензол	4,2	Очень легко восстанавливаются
Ароматические мононитросоединения с одним заместителем	3,1—4,8	

Стоит заметить, что дипольные моменты восстанавливаемых молекул превышают дипольный момент воды ($\mu = 1{,}84 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед.).

Роль полярности молекул становится еще более убедительной при сравнении потенциалов восстановления, измеренных полярографическим способом, и дипольных моментов восстанавливаемых молекул. Хотя имеющийся литературный материал ограничен лишь несколькими классами органических деполяризаторов (альдегиды, кетоны, ароматические нитросоединения), эти сравнительные данные достаточно четко подтверждают прямую зависимость интенсивности восстановления от полярности молекулы.

В табл. 2 сравниваются определенные в одних и тех же условиях потенциалы восстановления альдегидов на капельном ртутном катоде и дипольные моменты молекул, заимствованные, как и везде дальше, из литературы [5].

Подобное сравнение можно сделать и для кетонов (табл. 3).

В том и другом случае интенсивность восстановления возрастает с увеличением дипольного момента молекулы. Среди альдегидов небольшое отклонение наблюдается только у формальдегида. В ряду кетонов резко выделяется величина дипольного момента диацетила. Повидимому, здесь имеет место частичная взаимная компенсация векторов дипольных моментов карбонильных групп, так что общий дипольный момент молекулы уменьшается. Это обстоятельство показывает, что при переходе к молекулам с несколькими функциональными полярными группами указанная выше простая зависимость интенсивности восстановления от дипольного момента молекулы несколько усложняется.

При восстановлении молекул с несколькими полярными группами наиболее существенной является величина дипольного момента не всей молекулы, а только восстанавливаемой группы или, другими словами, величина того эффективного положительного заряда, который ориентируется к катоду. Само собой разумеется, что здесь приходится каждый раз вносить поправку на взаимное индуктивное влияние полярных функциональных групп.

Сказанное хорошо подтверждается сравнением определенных при одинаковых условиях потенциалов восстановления ароматических нитросоединений на капельном ртутном катоде и, соответственно, величин дипольных моментов молекул (табл. 4).

Хотя дипольные моменты молекул орто- и пара-изомеров нитросоединений резко отличаются друг от друга, восстановление их происходит при близких или равных величинах потенциала катода. Особенно четко видно это расхождение при сравнении потенциалов восстановления и дипольных моментов динитробензолов.

Таблица 2

Потенциалы восстановления альдегидов и их дипольные моменты

Обозначения: $\pi_в$ — потенциал восстановления 10^{-4} M растворов альдегидов в присутствии 0,1 N NH_4Cl (6); $\pi_{1/2}$ — потенциал полуволны 10^{-3} M растворов альдегидов в присутствии 0,2 N раствора гидроокиси тетраметиламмония [7]; μ — дипольный момент в $1 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед.

Наименование	$\pi_в$	$\pi_{1/2}$	μ
Формальдегид H·CHO	—1,50	—	2,27
Ацетальдегид CH_3·CHO	—1,60	—1,87	2,73
Пропионовый альдегид C_2H_5·CHO	—1,60	—1,92	2,73
н-Масляный альдегид C_3H_7·CHO	—	—1,90	2,72
Фурфурол (CH—CH, CH CH—CHO, O)	—1,22$_1$ ст.	—	3,57
Кротоновый альдегид CH_3·CH : CH·CHO	—1,34$_1$ ст.	—1,37$_1$ ст.	3,67
Бензальдегид C_6H_5·CHO	—1,25	—1,34	3,16
Коричный альдегид C_6H_5·CH : CH·CHO	—0,78 *	—	3,63

* Потенциал восстановления коричного альдегида определен для концентрации 1 M [8].

Таблица 3

Потенциалы восстановления кетонов и их дипольные моменты

Обозначения: $\pi_в$ — потенциал восстановления 10^{-4} M растворов кетонов в присутствии 0,01 N HCl и 0,1 N KCl [9], $\pi_{1/2}$ — потенциал полуволны 10^{-3} M растворов кетонов в присутствии 0,2 N раствора гидроокиси тетраметиламмония [7]; μ — дипольный момент в $1 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед.

Наименование	$\pi_в$	$\pi_{1/2}$	μ
Ацетон CH_3·CO·CH_3	—1,28	—	2,95
Ацетилацетон CH_3CO·CH_2COCH_3	—1,20	—	2,9
Ацетофенон C_6H_5·CO·CH_3	—1,12	—1,52	2,94
Бензофенон C_6H_5·CO·C_6H_5	—1,01	—1,35	2,99
Бензоин C_6H_5·CO·CHOH·C_6H_5	—0,95	—0,7$_1$ ст.	3,5
Диацетил CH_3·CO·CO·CH_3	—0,40	—0,93$_1$ ст.	1,15
Бензил C_6H_5·CO·CO·C_6H_5	—0,20	—0,7$_1$ ст.	3,71

Внутримолекулярное взаимодействие полярных функциональных групп сказывается в наблюдаемых фактах отличия потенциалов восстановления замещенных нитросоединений от потенциала восстановления нитробен-

зола. Аминогруппа — ориентант первого рода. Она вызывает появление в орто- и пара-положениях ядра дополнительного отрицательного заряда, который в случае наличия в одном из этих положений нитрогруппы частично уменьшает ее дипольный момент. Поэтому восстановление о- и п-нитроанилинов идет при большем, чем для нитробензола, отрицательном потенциале. Точно так же изменяются потенциалы восстановления нитрофенолов. В динитробензолах проявляется противоположное влияние второй нитрогруппы — ориентанта второго рода. Дипольный момент восстанавливаемой нитрогруппы увеличивается, восстановление облегчается.

Таблица 4

Потенциалы восстановления ароматических нитросоединений и их дипольные моменты

Наименование	$\pi_в$	μ
Нитробензол	—0,42	4,22
о-Нитроанилин	—0,55	4,26
п-Нитроанилин	—0,51	6,17
м-Нитроанилин	—0,43	4,85
о-Динитробензол	—0,27$_1$ ст.	6,0
п-Динитробензол	—0,27$_1$ ст.	0
м-Динитробонзол	—0,31$_1$ ст.	3,79
о-Нитрофенол	—0,48	3,10
п-Нитрофенол	—0,54	5,02
м-Нитрофенол	—0,43	3,9

Обозначения: $\pi_в$ — потенциал восстановления 10^{-4} *M* растворов нитросоединений при pH = 7 [10], μ — дипольный момент молекулы в $1 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед.

Выводы

Приведенный сравнительный материал позволяет следующим образом сформулировать положения о роли полярности органических соединений в процессах электровосстановления на ртутном катоде.

1. Восстановлению на ртутном катоде (и, повидимому, на других поляризуемых катодах) органические соединения подвержены в том случае, когда вся молекула или ее часть обладают достаточной полярностью, причем дипольный момент восстанавливаемой группы, как правило, должен превышать дипольный момент воды.

2. Для молекул с несколькими полярными группами процесс восстановления на катоде зависит не от общего (суммарного) дипольного момента молекулы, а от момента восстанавливаемой группы; здесь следует учитывать взаимное индуктивное влияние полярных групп.

3. Восстановление облегчается, т. е. восстановительный потенциал становится более положительным, при увеличении дипольного момента восстанавливаемой части молекулы.

Институт синтетических
и натуральных душистых веществ
Москва

Поступила
24.V.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Гейровский, Полярографический метод. Теория и практическое применение, ОНТИ — Химтеорет, Л., 1937, стр. 47.
2. M. Shikata, I. Tachi. Journ. Chem. Soc. Japan., **53**, 834, 1932, Coll. Czechoslov., **10**, 368, 1938.
3. И. М. Кольтгоф и Дж. Дж. Лингейн, Полярография, ГХИ, М.— Л. 1948, стр. 338.
4. О. Л. Капцан и М. Б. Нейман, Журн. анал. химии, **5**, 178, 1950.
5. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, ГХИ, М.— Л., 1946, стр. 256—284. Ч. Ф. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул, ОНТИ, М., 1937, Приложение.
6. Величины потенциалов цитируются по [1], стр. 23.
7. H. Adkins, F. W. Cox, Journ. Amer. Chem. Soc., **60**, 1151, 1938.
8. G. Semerano, A. Chisini, Gazz. chem. ital., **66**, 510, 1936.
9. Величины потенциалов цитируются по [3], стр. 337.
10. Величины потенциалов цитируются по [3], стр. 374—376.

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АКТИВИРОВАННО-АДСОРБИРОВАННОГО ВОДОРОДА

Н. Г. Пержитина и А. И. Шлыгин

Вопрос о роли активированно-адсорбированного водорода или активированно-адсорбированного органического компонента реакции в процессе гидрирования в настоящее время является дискуссионным.

Б. П. Брунс и К. С. Аблезова [1], Р. Х. Бурштейн и П. Капитанов [2], С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва [3] показали, что если на поверхности катализатора предварительно адсорбируется один из реагентов, а затем подводится другой, то реакции не происходит. В частности, водород, предварительно адсорбированный на платине, теряет способность реагировать с этиленом. К подобным же выводам приходят Я. Б. Зельдович и С. З. Рогинский [4], причем последним эта схема была детально разработана и распространена на ряд процессов.

Таким образом высказывается предположение, что активированная адсорбция не только не является предварительной стадией катализа, но даже может «отравлять» катализатор.

Нам кажется, что этот вывод, имеющий принципиальное значение для понимания механизма гидрирования, основанный пока еще на немногочисленных опытных данных, обоснован недостаточно и не вытекает однозначно из результатов эксперимента. Действительно, если реакция протекает на относительно небольшом числе активных центров, то при отсутствии заметной поверхностной подвижности количество вошедшего в реакцию газообразного компонента может быть настолько мало, что практически не скажется на объеме или давлении газовой фазы.

Для однозначного решения вопроса о роли активированной адсорбции в каталитическом процессе необходима более тонкая методика, дающая возможность регистрировать малейшие изменения концентрации одного из реагентов на поверхности. Этому условию в отношении активированно-адсорбированного водорода удовлетворяет разработанная нами электрохимическая методика, сводящаяся к определению потенциала катализатора в процессе гидрирования в адсорбционном слое, поскольку водород является электромоторно-активным веществом, и даже самые незначительные изменения его количества на поверхности должны вызывать заметные изменения потенциала катализатора.

Целью настоящего исследования являлось выяснение реакционной способности активированно-адсорбированного водорода на платинированной платине по отношению к метилэтилацетиленилкарбинолу. Методика опытов сводилась к следующему. Электрод-катализатор * в соответствующем растворе предварительно насыщался молекулярным водородом до достижения обратимого водородного значения потенциала электрода. Затем избыток водорода из раствора и газовой фазы удалялся путем длительного продувания очищенного азота, после чего в ячейку вносилось определенное количество метилэтилацетиленилкарбинола. Электрод при-

* Электрод находился в ячейке, сконструированной таким образом, что имелась возможность насыщать систему тем или другим газом, добиваться полной герметичности и точно измерять потенциал катализатора.

водился в сильное вращение, и определялось изменение его потенциала во времени.

Результаты эксперимента отражены в виде кривых на рис. 1, где по оси ординат отложены значения потенциала катализатора в вольтах по обратимому водородному значению потенциала в данном растворе (E), а по оси абсцисс — вре́мя контакта метилэтилацетиленилкарбинола с электродом (t) в минутах.

Кривые *1*, *2* получены соответственно в H_2SO_4 и KOH 0,1 N.

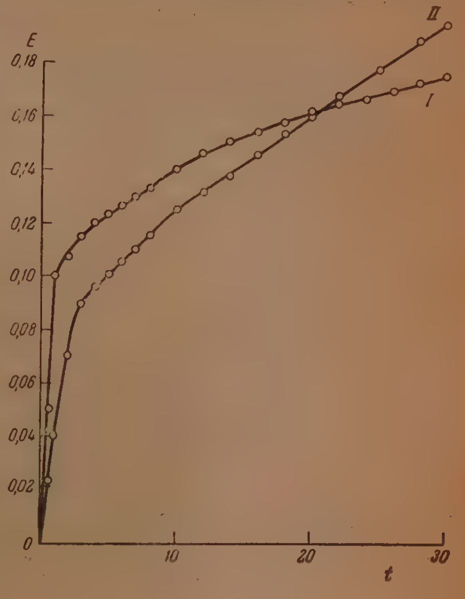


Рис. 1

Эти опыты позволяют сделать совершенно однозначные выводы о реакционной способности активированно-адсорбированного водорода в данном случае. Если этот водород не является реакционноспособным, его количество на катализаторе не должно изменяться во время контакта с метилэтилацетиленилкарбинолом, вследствие чего потенциал электрода обязан сохранять свое первоначальное значение неизменным. Опыт показывает, что это положение не реализуется.

Как видио из рис. 1, при введении метилэтилацетиленилкарбинола потенциал катализатора смещается в анодную сторону вначале быстро, а затем медленно, достигая в конечном счете значения, соответствующего полному отсутствию водорода на поверхности катализатора. Отсюда ясно, что реакция гидрирования имеет место и весь активированно-адсорбированный водород является реакционноспособным.

Более подробное рассмотрение хода кривых потенциал — время позволяет сделать несколько существенных выводов о механизме гидрирования. Все указанные кривые состоят из двух резко отличных по наклону почти прямолинейных участков, что безусловно указывает на наличие на поверхности катализатора двух типов адсорбционных центров, характеризующихся различной реакционной способностью адсорбированного на них водорода.

Целесообразно представить данные эксперимента несколько в другом виде, откладывая на оси ординат не потенциал электрода, а количество входящего в реакцию адсорбированного водорода * в см³. Это приводит кривые к обычному виду, получающемуся при изучении кинетики гидрирования в адсорбционном слое.

Совершенно отчетливо видно различие между двумя типами адсорбционных центров. Водород, адсорбированный на центрах первого рода, обладает в кислых растворах реакционной способностью примерно в 50 раз большей, чем водород, адсорбированный на центрах второго рода. Отсюда ясно, что в практике гидрирования по существу будут проявляться только

* Такой пересчет мы легко могли сделать, так как с катализатором предварительно снималась кривая заряжения, дающая возможность для каждого потенциала определить соответствующее количество адсорбированного водорода.

адсорбционные центры первого рода, так как доля участия в каталитическом процессе центров второго рода будет выражаться величиной порядка нескольких процентов. Небольшое изменение наклона участков кривых во времени указывает на наличие некоторой разницы в активностях между центрами одного типа.

В то же время наличие ясно выраженных двух участков кривых указывает на отсутствие достаточной поверхностной подвижности адсорбированного водорода, так как иначе наблюдался бы линейный ход кривой с замедлением в конце процесса.

Влияние состава раствора на скорость гидрирования довольно существенно. Скорость реакции уменьшается при переходе от кислоты к щелочи. По нашему мнению, это обусловлено изменением энергии связи адсорбированного водорода. Действительно, в одной из предыдущих работ [5] одним из нас было показано, что энергия связи водорода больше в щелочной среде. В соответствии с этим делается понятным, почему точка перегиба в кривых рис. 1, вне зависимости от раствора, лежит примерно при потенциале 0,1 V; большой каталитической активностью обладают центры платины, на которых энергия связи водорода с поверхностью характеризуется значением электрохимического потенциала не свыше 0,1 V.

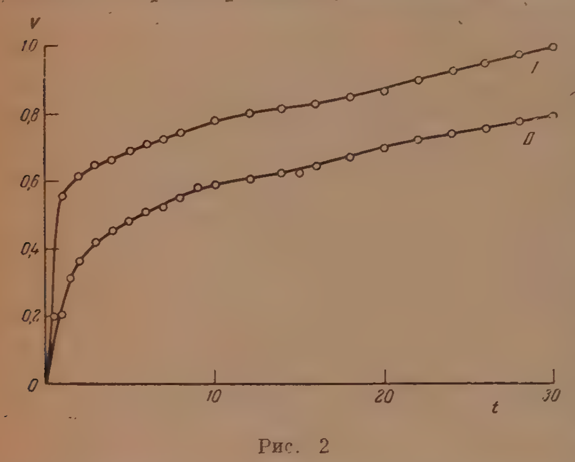


Рис. 2

Можно с достаточной точностью подсчитать число этих «активных» центров, используя кривую заряжения. Для H_2SO_4 и KOH получается $3{,}08 \cdot 10^{19}$ и $2{,}56 \cdot 10^{19}$, что находится в соответствии с изменением скорости реакции в зависимости от электролита. Таким образом мы приходим к выводу, что для реакции гидрогенизации наиболее активными являются центры с относительно небольшим значением адсорбционного потенциала по отношению к водороду.

Повидимому, процесс гидрирования не лимитируется скоростью адсорбции органического компонента реакции, так как при этом условии влияние электролита на характер кинетических кривых было бы более разнообразным и существенным. В частности, точки перегиба кривых лежали бы при разных потенциалах, так как можно предполагать, что скорость адсорбции органического компонента будет максимальной при потенциале поверхности нулевого заряда, которое, как нами было показано ранее [6], реализуется в H_2SO_3 при 0,15 V, а в KOH не реализуется совершенно.

Только в начальной стадии процесса гидрирования (рис. 2) скорость на центрах с тем же значением адсорбционного потенциала менее в щелочи, возможно, за счет тормозящего действия двойного ионного слоя, имеющего в этом случае большую поверхностную плотность заряда.

Выводы

1. Применена электрохимическая методика для выяснения вопроса о механизме гидрирования в присутствии жидкой фазы.

2. Доказано, что весь активированно-адсорбированный водород является реакционноспособным при воздействии на него метилэтилацетиленилкарбинола.

3. Показано наличие неоднородности поверхности платинированной платины, в частности, двух типов адсорбционных центров, резко отличающихся по своей активности.

4. Высказано предположение, что наиболее «активными» центрами, играющими решающую роль в практике гидрирования, являются центры, характеризующиеся относительно небольшим значением адсорбционного потенциала по отношению к водороду.

5. Из опытов следует, что поверхностная подвижность активированно-адсорбированного водорода, повидимому, имеет место лишь в ограниченной степени.

6. Выявлено, что действие среды находится в связи с изменением адсорбционного потенциала поверхности, и число наиболее активных центров зависит не только от структуры катализатора, но и от состава жидкой фазы.

Кишиневский государственный университет Академии Наук КазССР

Поступила 6.VI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Брунс и К. С. Аблезова, Acta phys. chim. URSS, **1**, 90, 1934.
2. Р. Х. Бурштейн и П. Каштанов, Журн. физ. хим., **6**, 243, 1935.
3. С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва, Журн. физ. хим., **3**, 1775, 1939.
4. Я. Б. Зельдович и С. З. Рогинский, Acta phys. chim. URSS, **1**, 554, 1934.
5. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, **3**, 701, 1935.
6. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин и В. Медведовский, Acta phys. chim. URSS, **4**, 911, 1936.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОДБОРА МОДЕЛЕЙ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Т. А. Попова

Роль моделей, сводящаяся к возможности путем вычислений получения одних кривых ликвидуса на основании данных эксперимента для других, может оказаться весьма полезной для проверки результатов исследования систем, особенно для сомнительных случаев.

Сам принцип моделей был предложен еще в 1926 г. В. Гольдшмидтом при изучении изоморфных рядов минералов с одинаковым типом структуры, различающихся величинами радиусов ионов или, чаще, зарядами их.

Особое внимание привлекло соединение Li_2BeF_4, указанное им в качестве модели виллемнита.

За последние годы Леман и Тило, а также Рой и Осборн сделали дальнейшую попытку распространения понятия моделей на бинарные системы, и, в частности, они сосредоточили внимание на системе $LiF - BeF_2$, как на модели систем $ZnO - SiO_2$, $MgO - SiO_2$ и системе $NaF - BeF_2$ в качестве модели системы $CaO - SiO_2$.

Достаточное основание для этого они увидели в аналогии между стеклообразующими соединениями BeF_2 и SiO_2 как в отношении склонности и конденсации, так и в структуре мономерных молекул SiO_2 и BeF_2, обусловленные тем, что радиусы ионов Be и Si, а также фтора и кислорода очень близки. Следует заметить, как раз для области SiO_2 свойство модели для области BeF_2 не сохраняется, удерживаясь лишь в пределах элементарных систем $LiF - Li_2BeF_4$ и соответственно $MgO - MgSiO_4$.

Таким образом нахождение модели здесь носит почти случайный характер.

Предлагаемый нами путь для элементарных бинарных систем основан на приложении нашего метода расчета изотерм, опубликованного в настоящем журнале [1].

Расчеты изотерм отдельных областей в случае бинарных систем сводились здесь к решению следующих простых уравнений

$$\left(\frac{x}{T_1} + \frac{y}{T_2}\right)t = x + ay, \tag{1}$$

где x и y обозначают количества компонентов системы, выраженные в молекулярных процентах, причем x соответствует компоненту данной области, T_1 и T_2 являются соответственно температурами плавления компонентов, а t—температурой полного исчезновения кристаллов для составов области. Все расчеты проводятся в абсолютных температурах.

Видоизменим наше уравнение с введением весовых процентов вместо молекулярных процентов, а также заменой y через $100—x$, тогда оно примет следующий вид:

$$t = \frac{T_1 T_2 100a\,\mu_2 + x(\mu_1 - a\mu_2)}{100\,T_1\mu_2 + x(T_2\mu_1 - T_1\mu_2)} = F_1 T(x,\ t); \tag{2}$$

здесь через μ_1 и μ_2 обозначены величины, обратные молекулярным весам компонентов.

Аналогичным образом запишем уравнение той же области для соответствующей модели

$$t = \frac{T_3 T_4\,100\,a\mu_4 + x(\mu_3 - a\mu_4)}{100\,T_3\mu_4 + x(T_4\mu_3 - T_3\mu_4)} = F_2(x,\ t). \tag{3}$$

Теперь задачу отыскания моделей можно сформулировать как нахождение семейств сопряженных изотермических линий, что мы можем выполнить при помощи конформного преобразования точек ликвидуса соответствующих плоскостей.

С выполнением условий

$$\frac{\partial F_1(x, t)}{\partial x} = -\frac{\partial F_2(x, t)}{\partial t} \quad \text{и} \quad \frac{\partial F_1(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial F_2(x, t)}{\partial x}$$

мы избавляемся от переменных x и t и получаем два нижеследующих уравнения: (4) и (5). Для упрощения обозначим через A и B следующие выражения:

$$A = -\frac{100\,T_1\mu_2}{T_2\mu_1 - T_1\mu_2} \qquad B = \frac{T_1T_2\mu_1 - a\mu_2}{T_2\mu_1 - T_1\mu_2};$$

$$[100\,\mu_4T_3 + A(\mu_3T_4 - \mu_4T_3) + T_1T_2(\mu_1 - a\mu_2)]\cdot(\mu_3T_4 - \mu_4T_3) - \\ -(T_2\mu_1 - T_1\mu_2)(\mu_3 - a\mu_4)T_3T_4 = 0; \qquad (4)$$

$$[100\,\mu_2T_1 + B(\mu_3T_4 - \mu_4T_3) - (\mu_3 - a\mu_4)T_3T_4)\,\mu_3T_4 - \mu_4T_3) - \\ -100(T_2\mu_1 - T_1\mu_2)\mu_4T_3 = 0. \qquad (5)$$

Из рассмотрения этих уравнений мы получим результат исключения (результант) равным тождественно нулю, т. е. имеется бесчисленное множество решений или моделей в нашем случае.

Чтобы легче было ориентироваться в выборе последних, ограничим число их бесконечностью меньшего порядка, задавшись каким-либо определенным отношением между молекулярными весами $\frac{M_4}{M_3} = \frac{M_3}{M_4} = m$. Тогда, отбросив члены весьма малого порядка, получим следующее выражение

$$100\,T_3 + A(mT_4 - T_3) = 0 \quad \text{или} \quad \frac{T_3}{T_4} = -\frac{A_m}{100 - A}. \qquad (6)$$

Таким образом определенная величина отношения частных температур к таковому от молекулярных весов является характерной для определенных групп систем моделей при вышеуказанном ограничении.

Для получения температур ликвидуса какой-либо диаграммы на основании данных модели, или обратно, необходимо, конечно, учитывая значения частных $\frac{T_3}{T_1}$ и $\frac{T_4}{T_2}$ для средних составов, пользоваться соответствующими средними значениями. Это требование было упущено Тило и Леманом при пересчете кривой ликвидуса LiF—Li_2BeF_4 на кривую MgO—Mg_2SiO_4, а именно ошибки вследствие пользования постоянным множителем (2, 88) вместо переменного, они приписали погрешностям экспериментирования при высоких температурах.

Но поскольку выбор модели был ими сделан правильно, то подтвердим его (кратко) расчетами.

Прежде всего характерная величина отношения частных здесь для обеих систем будет равна 0,4.

Путем подстановки в левую часть равенства (6) данного для A (системы LiF — Li_2BeF_4) посмотрим, удовлетворит ли область MgO требованиям модели для LiF. Подставим для T_3 и T_4, а также M_3 и M_4 соответствующие частные значения температур молекулярных весов для MgO и форстерита, имеем $\frac{T_3}{T_4} = 1{,}42$, $\frac{M_4}{M_3} = 3{,}53$, $A = -65{,}5$ и получаем, что все модели с отношением молекулярных весов, равным 3,53, должны иметь следующее отношение температур плавления: $\frac{T_3}{T_4} = \frac{65{,}5}{100 + 65}\cdot 3{,}53 = 1{,}4$.

Аналогичным образом получаем и для области форстерита

$$\frac{T_3}{T_4} = 0{,}705, \quad \frac{M_4}{M_3} = 0{,}284;$$

$$\frac{T_3}{T_4} = -\frac{171 \cdot 0{,}284}{100 - 171} = 0{,}69.$$

Конечно, использовать модели возможно гораздо шире, нежели в указанных примерах, особенно в случаях твердых растворов; в случае же эвтектик, поскольку в неорганических системах наблюдается значительно большее относительное снижение температур плавления сравнительно с органическими системами, они не могут служить моделями одни для других.

В заключение для иллюстрации сопоставим между собой опытные данные для температур ликвидуса с величинами, перечисленными из моделей.

Данные расположены для удобства в следующем порядке: в первых трех столбцах помещаются состав в молекулярных процентах и температура плавления модели, в двух остальных сопоставлены результаты перечисления с моделей и данные опыта.

Таблица 1

$C_{10}H_{16}O$	$C_{10}H_{17}Cl$	t в °C	Соответ. темп. плавл. для системы KCN — KCl в °C	
			расчет	опыт
100	—	178	783	775
90	10	167	748	753
80	20	159,9	728	737
70	30	152,1	712	720
60	40	147,2	697	703
50	50	141	681	687
40	60	135,8	667	674
30	70	131,3	652	660
20	80	128,1	642	648
10	90	125,5	633	635
0	100	123	622	622

Таблица 2

$C_{10}H_{16}O$	$C_{10}H_{17}Cl$	t в °C	Соответ. темп. плавл. для системы CdJ_2 — HgJ_2 в °C	
			расчет	опыт
100	—	178	388	380
90	10	167	367	365
80	20	159,9	351	348
70	30	152,1	337	335
60	40	147,2	323	323
50	50	141	311	315
40	60	135,8	302	309
30	70	131,3	287	300
20	80	128,1	277	290
10	90	125,5	267	272
0	100	123	259	253

Таблица 3

$C_{12}H_9Cl$	$C_{12}H_9Br$	t в °C	Соответ. темп. плавл. для системы $SrCl_2$ — $PbCl_2$ в °C	
			расчет	опыт
100	0	69,8	872	872
90	10	67,7	837	860
80	20	65,7	806	821
70	30	63,8	757	770
60	40	61,8	727	734
50	50	59,9	677	696
40	70	58,2	657	658
30	70	56,3	623	605
20	80	54,5	568	555
10	90	52,7	528	518
0	100	51,2	495	495

Таблица 4

C_6H_4BrJ	$C_7H_6Br_2$	t в °C	Соответ. темп. плавл. для системы AgSe — Ag_2S в °C	
			расчет	опыт
100	0	89,9	855	855
90	10	88,8	847	851
80	20	87,4	837	845
70	30	86,5	833	837
60	40	86	827	827
50	50	85,4	826	813
30	70	85,1	812	794
20	80	85,4	817	780
10	90	86,3	818	802
0	100	87,1	825	839

Таблица 5

CuBr	CuJ	t в °C	Соответ. темп. плавл. для системы AgBr — AgJ в °C расчет	опыт
100	—	480	422	422
90	10	460	398	402
80	20	450	383	395
70	30	442	378	387
60	40	447	388	395
50	50	460	409	412
40	60	480	434	433
30	70	502	462	460
20	80	530	490	487
10	90	560	519	517
0	100	590	590	590

Таблица 6

Фенол	о-Крезол	t в °C	Соответ. темп. плавл. для системы TlBr — TlJ в °C расчет	опыт
100	—	40,5	455	450
90	10	35	442	441
80	20	29,5	430	430
70	30	23,4	417	421
60	40	19,9	407	411
50	50	19,9	405	411
40	60	20,9	411	412
30	70	22,6	412	413
20	80	24,95	417	417
10	90	27,6	422	424
0	100	30,5	431	431

Таблица 7

KNO_3	$NaNO_3$	t в °C	Соответ. темп. плавл. для системы Mn — Ni в °C расчет	опыт
100	0	336	1452	1452 (80)
90	10	314	1400	1400
80	20	280	1287	1300
70	30	254	1195	1200
60	40	230	1127	1100
50	50	219	1075	1040
30	70	250	1137	1100
10	90	270	1227	1200
0	100	310	1260	1260

Таблица 8

CuCl	$BiCl_3$	t в °C	Соответ. темп. плавл. для системы $MgCl_2$ — $PbCl_2$ в °C расчет	опыт
100	0	424	650	650
90	10	395	625	630
80	20	360	596	605
70	30	325	566	575
60	40	288	527	540
50	50	250	487	500
40	60	210	438	457
30	70	197	427	408
20	80	205	451	430
10	90	215	475	460
0	100	224	500	495

Таблица 9

Нафталин	Тимол	t в °C	Соответ. темп. плавл. для системы $C_6H_5NO_3$ — $C_2HCl_3O_2$ в °C расчет	опыт
100	—	80	95	95,5
90	10	75,4	90	90,1
80	20	70,5	85	84,5
70	30	65,4	78	78,2
60	40	59,7	71,5	71,3
50	50	53,3	63	63,6
40	60	44,8	55	54,7
20	80	36,7	45	45,7
10	90	43,5	51,5	51,8
0	100	49	57,5	57,5

Таблица 10

Нафталин	α-нафтил-амин	t в °C	Соответ. темп. плавл. для системы $C_6H_5NO_3$ — $C_2HCl_3O_2$ в °C расчет	опыт
100	—	80	95	95,5
90	10	75	90	90,1
80	20	69	82	84,5
70	30	65,5	78	78,2
60	40	58	70	71,3
50	50	54	64,5	63,6
40	60	46	56	54,7
20	80	35	44	45,7
10	90	41,5	51	51,8
0	100	49	57,5	57,5

Государственный научно-исследовательский
институт стекла
Москва

Поступила
25.VI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Попова. Журн. физ. химии, 23, 255, 1948.

ВИДОИЗМЕНЕННАЯ ТЕОРЕМА СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ И ПРОВЕРКА ЕЕ НА ПРИМЕРЕ ЧИСТЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ. I

Ш. Д. Заалишвили

Теорема соответственных состояний еще в прошлом веке вызвала большой интерес, который возродился в настоящее время в связи с запросами химической промышленности высоких давлений.

Введение в науку понятия о критическом состоянии [Д. И. Менделеев (1861), Эндрюс (1863)] привело Ван-дер-Ваальса (1889) к учению о соответственных состояниях. Его приведенное уравнение состояния не содержит величин, зависящих от природы вещества. Учение о соответственных состояниях позволяет находить большое число универсальных зависимостей, подобных приведенному уравнению состояния Ван-дер-Ваальса.

Л. Г. Богаевский [1] особенно тщательно рассмотрел влияние химического состава на отклонения от закона соответственных состояний. Кюри [2] показал, что существует бесконечное число приведенных уравнений состояния, причем, независимо от выбранного приведенного уравнения, соответственные состояния остаются одинаковыми. На этом основании вытекает «общность принципа соответственных состояний». Додж [3] отметил полезность теоремы соответственных состояний, так как приведенные координаты могут быть использованы для приближенного определения объема газов при отсутствии экспериментальных данных. Льюис [4] указал, что условием для существования общего приведенного уравнения состояния является постоянство значения критического коэффициента.

Практически важно выяснить, в каких пределах закономерности для чистых газов могут быть обобщены на газовые смеси. Кей [5] исследовал поведение углеводородных газовых смесей. Суть метода Кея заключается в подборе псевдокритических значений давления и температуры, которые могли бы дать в приведенных координатах ту же самую кривую, что и для чистых компонентов. Сю [6] предложил свое приведенное уравнение, основанное на уравнении состояния Битти-Бриджмена. Сю показал, что при подборе соответствующих псевдокритических констант для смеси его приведенное уравнение применимо также для газовых смесей при низких плотностях. Гуггенхейм [7] рассмотрел теоретические и практические применения теории соответственных состояний.

Видоизмененная теорема соответственных состояний

Необходимым условием строгой применимости теоремы соответственных состояний является постоянство значений критического коэффициента RT_c/P_cV_c.

С другой стороны экспериментальные данные показывают, что значения этого коэффициента различны у разных веществ. Возникает вопрос, как обойти это препятствие.

Можно, конечно, ограничиться рассмотрением какой-либо серии веществ и применить значение критического коэффициента, характерного для этой серии, но очевидно, что это путь эмпирический, и результаты его не могут быть обобщены.

Мы предпочли внести радикальное изменение в теорему. С этой целью мы отказались от обычных выражений для приведенных переменных по ван-дер-Ваальсу и вместо

$$\pi = \frac{p}{p_c}, \quad \chi = \frac{v}{v_c}, \quad \tau = \frac{T}{T_c} \qquad (1)$$

применили новые величины, которые, по определению, делают значение критического коэффициента постоянным:

$$\pi = \frac{p}{\alpha p_c}, \quad \chi = \frac{v}{\beta v_c}, \quad \tau = \frac{T}{\gamma T_c}, \tag{2}$$

где α, β, γ являются характеристическими константами вещества.

Тогда, согласно определению наших новых переменных и применяя уравнение Менделеева — Клапейрона, мы получим уравнение:

$$\frac{p_c v_c}{T_c} = \frac{\alpha\beta}{\gamma} \frac{p_c' v_c'}{T_c'}. \tag{3}$$

Здесь p_c, v_c, T_c — критические константы стáндартного газа, для которого применимы приведенные величины по ван-дер-Ваальсу, а p_c', v_c', T_c' — критические константы рассматриваемого газа. Из определения стандартного газа следует, что все поправочные коэффициенты для него будут равны единице.

Возникают две проблемы: расчет этих коэффициентов простым методом, основанным на теории, и основательная проверка метода на основе наиболее точных из имеющихся экспериментальных данных.

Ясно, что уравнение (3) недостаточно для вычисления значений коэффициентов α, β, γ. Чтобы найти решение, мы применили уравнение состояния со вторым вириальным коэффициентом, справедливое при низких давлениях:

$$pv = RT\left[1 + \frac{B(T)}{v}\right], \tag{4}^*$$

где $B(T)$ — второй вириальный коэффициент, являющийся функцией только температуры.

Подставляя выражения (1) в вириальное уравнение для стандартного газа, а выражения (2) в уравнение для рассматриваемого газа, после перегруппировки членов соответственно получим

$$\pi\chi = \frac{R\tau T_c}{p_c v_c}\left[1 + \frac{B(\tau T_c)}{\chi v_c}\right], \tag{5}$$

$$\pi'\chi' = \frac{R\gamma}{\alpha\beta} \frac{\tau' T_c'}{p_c' v_c'}\left[1 + \frac{B'(\tau'\gamma T_c')}{\chi'\beta v_c'}\right]. \tag{6}$$

Если принять, что

$$\pi = \pi', \quad \chi = \chi',$$

тогда, по принципу соответственных состояний

$$\tau = \tau',$$

и из уравнений (3), (5) и (6) получаем

$$B'(\tau\gamma T_c') = \frac{\beta v_c'}{v_c} B(\tau T_c). \tag{7}$$

Уравнение (7) является аналитическим выражением прямой линии и, следовательно, надо найти такое значение γ, которое дало бы линейную зависимость между вторыми вириальными коэффициентами обоих газов. Если значение γ найдено, можно рассчитать значение β по тангенсу угла наклона полученной прямой. Располагая значениями β и γ, уже легко вычислить значение α из уравнения (3).

* Вывод уравнения (4) можно найти в курсах статистической механики [8].

Вычислив таким способом значения коэффициентов α, β, γ, следует уже применить принцип соответственных состояний согласно выражениям (2). Результаты вычислений удобно представить в виде графиков p_r— $1/v_r$* для данной приведенной температуры.

В качестве стандартного газа, по теоретическим соображениям, следовало бы выбрать одноатомный газ (например аргон) но, согласно уравнению (7), мы связаны с численными значениями второго вириального коэффициента для газа. Не имея в своем распоряжении достаточно надежных значений второго вириального коэффициента для аргона, мы предпочли выбрать в качестве стандартного газа азот, для которого имеются точные данные Хольборна и Отто и который, как известно, хорошо следует принципу соответственных состояний.

Имея в своем распоряжении экспериментальные данные $p — V — T$ для газа, можно аналитическим или графическим путем определить значения вириальных коэффициентов, в том числе и второго вириального коэффициента.

Мы пользовались, главным образом, графическим методом расчета, исходя из вириального уравнения состояния газа:

$$pv = RT\left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2}\right). \tag{8}$$

Если обозначить

$$\Delta = \left(\frac{pv}{RT} - 1\right)v,$$

то

$$\Delta = B + \frac{C}{v}. \tag{9}$$

Когда v стремится к бесконечности,

$$\lim_{v \to \infty} \Delta = B. \tag{10}$$

Таким образом для каждой температуры необходимо строить график $\Delta — 1/v$ и определить значение второго вириального коэффициента. При вычислении значений второго вириального коэффициента мы должны придерживаться, по возможности, низких давлений, а вообще говоря, надо руководствоваться практическими соображениями для каждого отдельного случая.

В основном метод расчета является графическим и результаты приводятся также графически на диаграмме $p_r — {}^1/v_r$.

Проверка теоремы соответственных состояний для чистых углеводородов

С т а н д а р т н ы й г а з. В качестве стандартного газа, как мы раньше указывали, мы выбрали азот.

Таблица 1

Критические константы газов

Газ	T_c, °K	p_c, атм	v_c, см³/моль
Азот [26]	126	33,5	90,10
Метан	191	45,8	99,0
Этан	305,2	48,8	137,0
Пропан	369,9	42,01	195
н.-Бутан	426	36	250
н.-Пентан	470,3	33,0	310,0

* В дальнейшем мы применим эти обозначения.

В поисках выбора надежных данных для вторых вириальных коэффициентов для азота мы первое время пользовались значениями второго вариального коэффициента Камерлинга Оннеса и ван Урка [9], но не могли получить положительных результатов для метана. Эта задача была решена, когда мы воспользовались точными значениями второго вириального коэффициента для азота, полученными Хольборном и Отто [10] (табл. 2). Интересно отметить, что расхождение данных по Камерлингу, Оннесу и Хольборну и Отто доходит для приведенной температуры от 2,0 до 12%.

На примере метана мы убедились в необходимости иметь точные данные для вторых вириальных коэффициентов. Незначительные изменения в значениях второго вириального коэффициента вызывают заметные расхождения кривых на графике приведенных координат.

Как основу для испытания метода мы рассмотрели и проанализировали богатый экспериментальный материал Сейджа и Леси.

Переходим к изложению результатов проверки для каждого газа в отдельности.

М е т а н. Значения критических констант для парафиновых углеводородов, вначале взятые по данным, приведенным Брауном [11], были заменены впоследствии более точными и новыми значениями, приведенными в исследовании Эдмистера [12] (табл. 1).

Для проверки наших теоретических соображений мы рассчитали значения второго вириального коэффициента метана (табл. 2) по величинам его объемов [13—15].

Имея в своем распоряжении значения второго вириального коэффициента, мы нашли то значение коэффициента γ, при котором получается прямолиней-

Т а б л и ц а 2

Значения второго вириального коэффициента в см³/моль

Азот		Метан		Этан		Пропан		н.-Бутан		н.-Пентан	
T, °K	$B(T)$	T, °K	$-B(T)$	T, °K	$-B(T)$	T°K	$-B(T)$	T°K	$-B(T)$	T° K	$-B(T)$
673,1	23,51	203,1	100,0	344,2	133,9	303,1	381,6	310,9	747	310,9	1024
573,1	20,64	223,0	82,60	377,5	109,8	348,1	295,0	344,2	588	344,2	822
473,1	15,34	248,1	66,31	410,9	89,8	373,1	256,0	377,5	478	377,5	666
423,1	11,53	273,1	53,62	444,2	73,4	380,9	244,5	410,9	403	410,9	547
373,1	6,138	298,9	43,27	477,5	58,8	398,1	224,0	444,2	343	444,2	460
323,1	—0,258	310,1	39,09			423,1	197,2	477,5	288	477,5	396
273,1	—10,34	344,2	28,57			473,1	155,5	510,8	242	510,8	343
223,1	—26,38	377,5	20,40			570,4	89,7				
173,1	—51,86	410,9	13,85								
143,1	—79,77	444,2	8,03								
		477,5	3,73								

ная зависимость между вторыми вириальными коэффициентами для метана и азота (рис. 1), и впоследствии, после соответствующего расчета значений α и β, мы получаем совпадение кривых метана и азота на графике p_r — $^1/v_r$ (рис. 2).

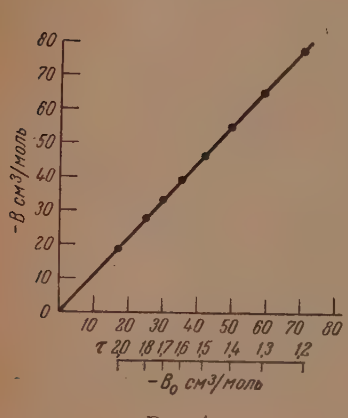


Рис. 1

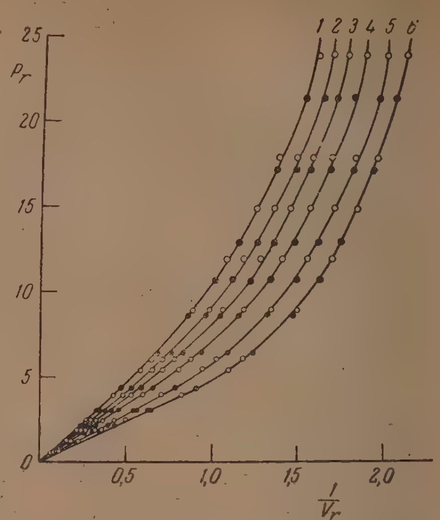


Рис. 2 1 — $\tau_r = 2{,}564$, 2 — 2,325, 3 — $\tau_r = 2{,}167$, 4 — $\tau_r = 1{,}968$, 5 — 1,770, 6 — $\tau_r = 1{,}611$
⊖ — H_2, ● — CH_4

В табл. 3 даны значения псевдокритических констант для метана и других углеводородов.

Таблица 3

Псевдокритические константы углеводородов

Газ	γT_c, °K	βv_c, см³/моль	αp_c, атм
Метан	192,9	99,10	46,62
Этан	303,7	148,5	48,95
Пропан	380,9	211,8	43,10
н.-Бутан	460,1	272,2	40,50
н.-Пентан	491,5	322,4	36,50

Мы уже отмечали относительную неточность значений второго вириального коэффициента, изменение которых меняет и значения поправочных коэффициентов и, таким образом, имеет заметное влияние на совпадение приведенных кривых. Недостаточная точность значения второго вириального коэффициента является прямым следствием неточности экспериментальных значений $p - V - T$ при низких давлениях. Поэтому следует проверить совпадение кривых по рассчитанным коэффициентам и, в случае отклонения, нужно внести поправку в значения коэффициентов, разумным образом, по экспериментальным данным $p - V - T$ для более высоких давлений.

Есть основание предполагать, что при оперировании точными значениями второго вириального коэффициента расхождение между приведен-

ными кривыми исчезло бы и, следовательно, мы могли бы решить весьма важную проблему — предсказание зависимости $p - V - T$ при высоких давлениях, исходя исключительно из данных при низких давлениях.

Применив рассчитанные нами графическим путем новые значения псевдокритических констант для метана для давлений вплоть до 1000 атм и в интервале температур (300—500° K), мы достигли весьма удовлетворительных результатов по совпадению кривых. Результаты мы для удобства и наглядности представляем в виде графиков для интервала приведенных температур 1,611—2,564 и давлений 0,64—21,45 (рис. 2).

Э т а н. На основании работ Сейджа и Леси [16, 17] по термодинамическим свойствам этана, по данным Реймера, Ольдса, Сейджа и Леси были вычислены значения второго вириального коэффициента (табл. 2).

На рис. 3 указано прямолинейное соотношение вириальных коэффициентов этана и азота.

Окончательные результаты мы даем на графике приведенных координат, сравнивая этан с метаном в интервале приведенных температур 1,133—1,682 и давлений 0,56—13,90 (рис. 4). Хорошее совпадение кривых очевидно.

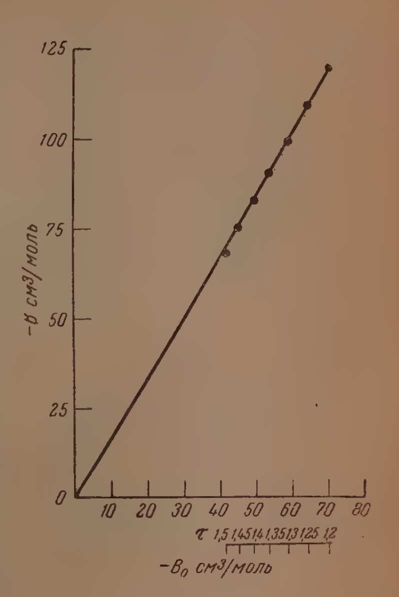


Рис. 3

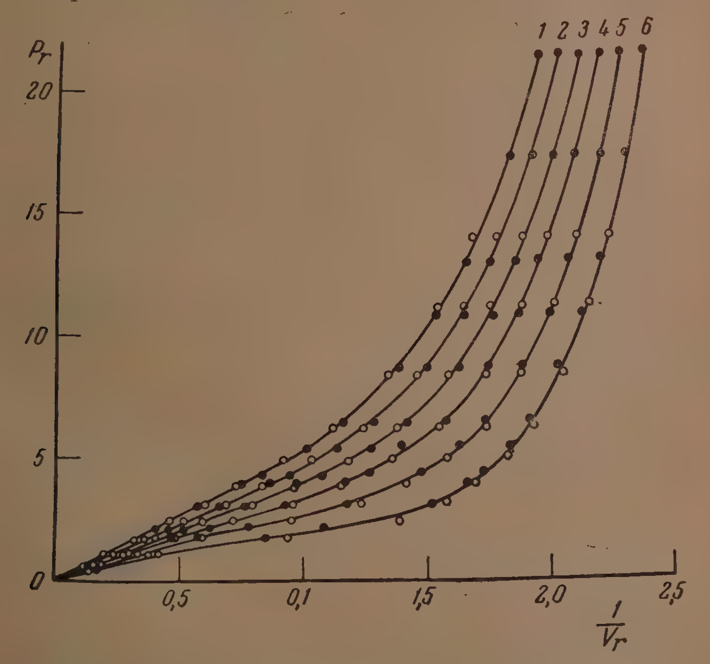


Рис. 4. 1 — τ_r=1,682, 2 — τ_r = 1,572, 3 — τ_r = 1,463, 4 — τ_r = =1,353, 5 — τ_r =1,243, 6 — τ_r = 1,133. ● — CH_4, ○ — C_2H_6

Мы сравнивали этан с метаном по той причине, что объемные данные для азота Деминга и Шупа [18] имеются только при высоких приведенных температурах, равных 1,770—2,584. По той же причине мы в дальнейшем сравнивали с метаном и остальные газы.

Пропан. Единственная работа Сейджа и Леси [19] по пропану, к сожалению, была мало пригодной для применения ее как основы для проверки метода, поэтому нам пришлось использовать данные других исследователей, охватывающие большой интервал температур. По нашему мнению, можно базироваться на новых экспериментальных исследованиях Дешнера и Брауна [20]. Для вычисления значений второго вириального коэффициента были использованы как данные Дешнера, так и Сейджа и Леси — для сравнения, причем мы отдали предпочтение значениям Дешнера и Брауна из-за лучшей согласованности этих значений (табл. 2).

Наши теоретические соображения удалось проверить в интервале приведенных температур 1,111—1,497° и давлений 0,35—3,25. Совпадение кривых следует считать очень хорошим для пропана (рис. 5 и 6).

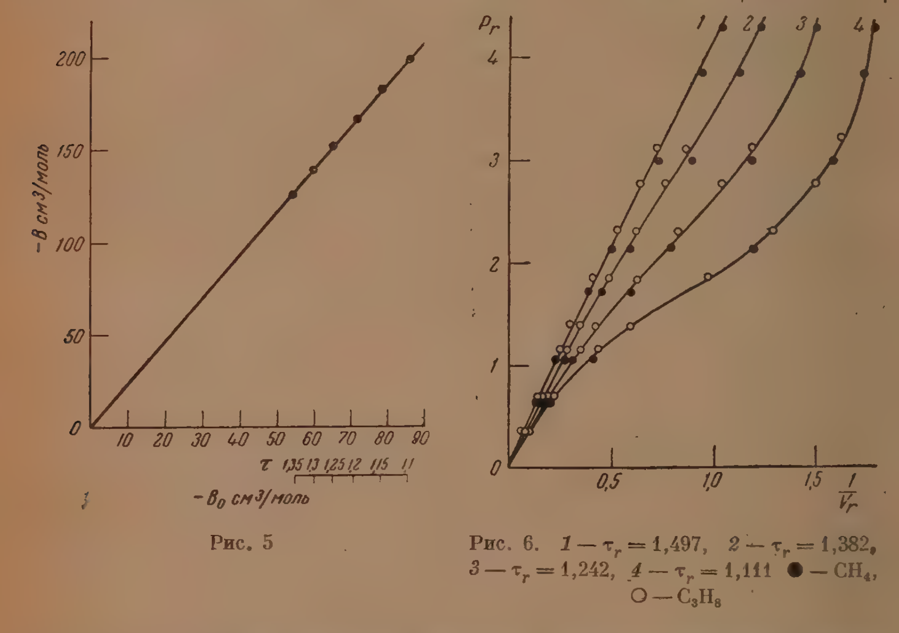


Рис. 5

Рис. 6. 1 — $\tau_r = 1{,}497$, 2 — $\tau_r = 1{,}382$, 3 — $\tau_r = 1{,}242$, 4 — $\tau_r = 1{,}111$ ● — CH_4, ○ — C_3H_8

н-Бутан. Мы сравнили значения вторых вириальных коэффициентов, рассчитанные по Сейджу и Леси [21, 22], со значениями, вычисленными по данным $p — V — T$ Кейя [23], и остановились окончательно на значениях Сейджа и Леси [22] (табл. 2).

При вычислении значения γ для н.-бутана мы сравнили его с пропаном (рис. 7), что также послужило проверкой общей применимости метода. В этом случае заметим, не следует упускать из виду, что нужно применить более общее уравнение, а именно:

$$B'(\tau\gamma' T_c') = \frac{\beta' v_c'}{\beta v_c} B(\tau\gamma T_c),$$

где γT_c— псевдокритическая температура пропана, и $\gamma' T'_c$— псевдокритическая температура н.-бутана.

На рис. 8 нанесена приведенная изотерма 1, 110, единственная пригодная изотерма из двух, имеющихся в нашем распоряжении, согласно данным Сейджа и Леси.

Несмотря на несовпадение данных для средних давлений, картина удовлетворительна, если принять во внимание, что указанная изотерма не очень удалена от критической. Из анализа метода расчета вытекает невозможность совпадения критических точек разных веществ.

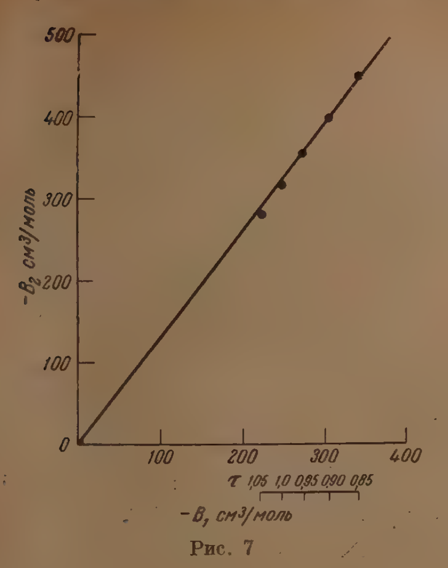


Рис. 7

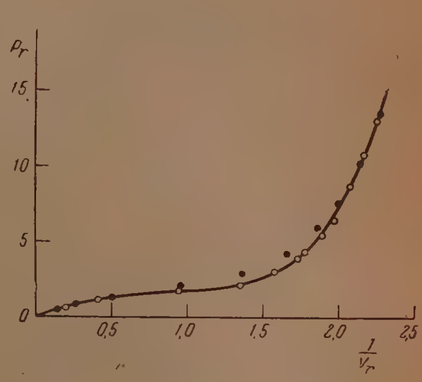


Рис. 8. ● — CH_4, ⊙ — н-C_4H_{10}

н.-Пентан. Термодинамические свойства пентана исследованы в двух работах Сейджа и Леси [24, 25]. Мы приняли за основу для расчетов последнее исследование [25]. Значения вторых вириальных коэффициентов, рассчитанные по данным $p — V — T$ Сейджа и Леси, приведены в табл. 2.

В качестве газа для сравнения, как и в случае н.-бутана, применили

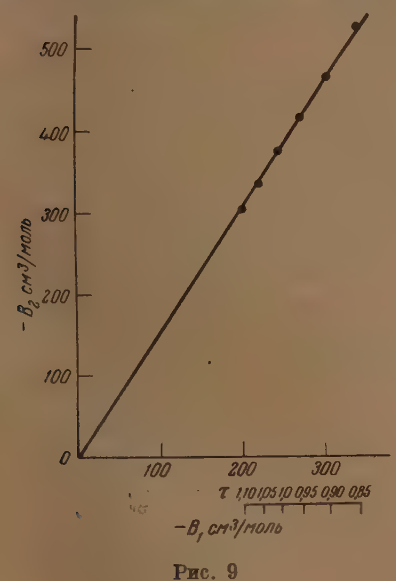


Рис. 9

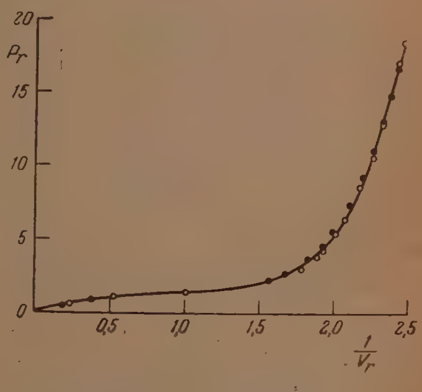


Рис. 10. ⊙ — CH_4, ● — н-C_5H_{12}

пропан. Точки ложатся весьма удовлетворительно на прямую линию (рис. 9).

Из-за высокого значения критической температуры, 470, 3°К, мы могли осуществить проверку только для одной приведенной изотермы 1,039,

в интервале приведенных давлений до 18,64 (рис. 10). Результат, принимая во внимание близость к критической точке, следует признать вполне удовлетворительным.

Выводы

Предлагаемый новый метод расчета зависимости $p - V - T$ оправдал себя от метана до пентана.

Есть основание предполагать, судя по расчетам, что метод можно обобщить для всех газов указанной серии углеводородов, хотя проверку не удалось осуществить из-за отсутствия экспериментальных данных при температурах выше критической и высоких давлениях.

Таким образом возможно предсказать для любого газа парафинового ряда его объемное поведение в широком интервале температур и давлений с точностью, достаточной для инженерных расчетов.

Для этого необходимо располагать точными данными $p - V - T$ для исследуемого газа при низких давлениях примерно до 10 атм. для расчета значений второго вириального коэффициента, и данными $p - V - T$ для стандартного газа в широких пределах.

Если мы хотим достичь большей точности, следует иметь хотя бы по одной надежной экспериментальной точке для средних давлений (200—300 атм) для двух температур—низкой и высокой. Тогда можно внести соответствующую поправку по этим данным в значения коэффициентов α, β, γ и достичь наилучшего совпадения кривых.

По полученным данным $p - V - T$ можно будет рассчитать термодинамические свойства для рассматриваемого вещества.

До нашей работы теорема соответственных состояний не давала общего приведенного уравнения состояния. В лучшем случае разные вещества были распределены по разным группам, внутри которых приведенное уравнение состояния сохраняло свою общность в ограниченном интервале температур и давлений.

Браун, Саудерс и Смит [11] показали, что на графике приведенных координат парафиновые углеводороды несовместимы на одной кривой для постоянной приведенной температуры, а если имеет место удовлетворительное совпадение, то только для давления ниже критического.

Тот факт, что критический коэффициент меняется, заставлял думать, что теорема соответственных состояний не может быть общей.

Первой задачей, вставшей перед нами, была необходимость устранить это препятствие. С этой целью мы ввели три новых коэффициента α, β, γ, которые, по их определению, делают значения критического коэффициента постоянными.

При помощи уравнения состояния со вторым вириальным коэффициентом мы вычислили поправочные коэффициенты и показали, что можно достичь полного совпадения кривых углеводородов от метана до пентана (и, полагаем, выше для всей серии парафинов), вплоть до давления 700 атм, если приведенные кривые рассчитаны по предлагаемому нами методу.

Горьковский политехнический институт
им. А. А. Жданова

Поступила
29. VI. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Богаевский. Записки Академии Наук, 5, № 13; СПб, 1897.
2. Curie, Arch. sc. phys., (3), 26, 13, 1891.
3. Dodge, Ind. Eng. Chem., 24, 1353, 1932.
4. Lewis, Ind. Eng. Chem., 28, 257, 1936.
5. Kay, Ind. Eng. Chem., 28, 1014, 1936.
6. Su a. Chang, Journ. Amer. Chem. Soc., 68, 1080; 1403, 1946.
7. Guggenheim, Journ. Chem. Phys., 13, 253, 1945.
8. Fowler, Statistical Mechanics, Cambridge, 1936.
9. Справочник ФХ величин, Т. 5, 144, 1930.

10. Landolt-Börnstein, Physikalische-chemische Tabellen, B. E., 64—67, 1923.
11. Brown, Souders a. Smith, Ind. Eng. Chem., **24**, 513, 1932.
12. Edmister, Ind. Eng. Chem., **30**, 352, 1938.
13. Olds, Reamer, Sage a. Lacey, Ind. Eng. Chem., **35**, 922, 1943.
14. Kvalnes a. Gaddy, Journ. Amer. Chem. Soc., **53**, 395, 1931.
15. Michels a. Nederbragt, Physica, **3**, 569, 1936.
16. Sage, Webster a. Lacey, Ind. Eng. Chem., **29**, 658, 1937.
17. Reamer Olds, Sage a. Lacey, Ind. Eng. Chem., **36**, 956, 1944.
18. Deming a. Shupe, Phys. Rev., **37**, 638, 1931.
19. Sage, Schaafsma a. Lacey, Ind. Eng. Chem., **26**, 1218, 1934.
20. Deschner a. Brown, Ind. Eng. Chem., **32**, 837, 1940.
21. Sage, Webster a. Lacey, Ind. Eng. Chem., **29**, 1188, 1937.
22. Olds, Reamer, Sage a. Lacey, Ind. Eng. Chem., **36**, 282, 1944.
23. Kay, Ind. Eng. Chem., **32**, 358, 1940.
24. Sage, Lacey a. Schaafsma, Ind. Eng. Chem., **27**, 48, 1935.
25. Sage a. Lacey, Ind. Eng. Chem., **34**, 730, 1942.
26. International Critical Tables, 1926—1930.

РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ — 1,2-ДИХЛОРЭТАН — ВОДА

В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткулина

В связи с изучением изотермического равновесия пар — жидкость в системе этиловый спирт — дихлорэтан — вода, нами была измерена растворимость как в двойной системе вода — дихлорэтан, так и в тройной системе, состоящей из этих же компонентов и этилового спирта. Система этиловый спирт — дихлорэтан — вода подобно системе этиловый спирт — бензол — вода может быть использована для получения безводного спирта путем азеотропной перегонки с дихлорэтаном [1]. Поэтому знание растворимости и равновесия пар — жидкость в этой системе представляет значительный интерес. В литературе имеются лишь отрывочные данные по взаимной растворимости воды и дихлорэтана [2], в то время как равновесие пар — жидкость вовсе не изучено.

В настоящей статье приводятся экспериментальные данные по растворимости в этой системе. Растворимость была измерена политермическим методом В. Ф. Алексеева. Измерение растворимости трудно растворимых жидкостей, к каким относятся вода и дихлорэтан, как известно, имеет ряд особенностей. Как показали Грошуф [3] и Д. Н. Тарасенков и Е. Н. Положинцева [4], метод В. Ф. Алексеева в этом случае оказался самым точным и удобным. Эти авторы дали подробную методику измерения растворимости труднорастворимых жидкостей.

В наших опытах точность измерения взаимной растворимости воды и дихлорэтана составляет 0,5°, в тройной системе 0,1—0,2°. Растворимость была измерена в интервале температур от 20 до 70°.

Вещества, употребленные в работе, предварительно подвергались тщательной очистке. Вода употреблялась дважды перегнанная. Дихлорэтан отгонялся из технического продукта, затем сушился над $CaCl_2$ и перегонялся на колонке эффективностью в 14 теоретических тарелок. Следы воды, если они в дихлорэтане еще имелись, уходили в первую порцию дистиллата. Спирт не обезвоживался, а перегонялся на той же колонке. Количество воды в нем измерялось по плотности. Очищенные таким образом вещества имели следующие константы:

Вещество	Темп. кип. $p = 760$ мм	$d_{4°}^{30°}$	$n_D^{25°}$
Вода	—	—	1,3325
Дихлорэтан	82,5°	1,2412	1,4420
Этиловый спирт *	78,1°	0,7985	1,3610

* В спирте содержится 6,5% воды.

В табл. 1 приведена взаимная растворимость дихлорэтана и воды, выраженная в весовых и молярных процентах. Из таблицы видно, что с повышением температуры взаимная растворимость воды и дихлорэтана мало увеличивается.

В тройной системе было снято девять политерм: пять политерм с постоянным соотношением спирта и воды и четыре политермы с постоянным соотношением спирта и дихлорэтана. Полученные данные представлены

Таблица 1

Растворимость в системе вода — 1,2-дихлорэтан

Вода		t, °C	Дихлорэтан		t, °C
Вес. %	Мол. доля		Вес. %	Мол. доля	
0,0857	0,0047	19,0	0,8774	0,00163	23,0
0,1136	0,0062	25,5	0,9098	0,00167	30,0
0,1509	0,0082	33,5	0,9239	0,00169	33,5
0,2079	0,0113	42,0	1,0001	0,00184	44,5
0,2448	0,0133	47,5	1,0242	0,00190	46,5
0,2994	0,0162	53,0	1,1278	0,00207	56,5
0,3494	0,0190	57,0	1,2906	0,00238	67,5
0,3689	0,0199	58,0	1,3886	0,00255	72,5
0,5148	0,0276	69,0			

Таблица 2

Растворимость в системе этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — вода

Вес. % дихлорэтана	t °C	Вес. % воды	t °C
I. Спирт — вода 23,76 : 76,24		VI. Спирт — дихлорэтан 31,5 : 68,5	
1,219	16,0	9,38	21,3
1,489	25,0	9,87	27,2
1,797	32,0	11,00	41,8
2,262	41,0	12,14	53,0
2,886	51,5	13,01	63,0
3,820	63,5	14,20	73,0
4,554	72,0		
II. Спирт — вода 38,2 : 61,8		VII. Спирт — дихлорэтан 23,9 : 76,1	
3,162	9,0	5,90	23,0
4,332	21,0	6,23	29,8
5,884	33,0	6,69	39,0
7,102	40,5	7,30	50,8
10,75	59,2	8,02	62,8
12,83	68,2	8,35	67,7
III. Спирт — вода 52,3 : 47,7		VIII. Спирт — дихлорэтан 16,9 : 83,1	
14,16	21,3	3,23	20,3
18,43	34,0	3,53	31,0
21,73	42,3	3,78	38,7
24,75	49,3	4,16	49,9
29,82	60,5	4,36	55,7
31,89	65,0	4,80	66,4
34,75	72,0		
IV. Спирт — вода 63,0 : 37,0		IX. Спирт — дихлорэтан 10,6 : 89,4	
30,65	21,5	1,54	20,7
37,12	31,3	1,73	30,4
43,00	40,5	1,90	40,3
44,84	45,0	1,97	44,0
46,55	49,0		
52,19	65,7		
V. Спирт — вода 63,0 : 33,0			
38,41	19,5		
47,08	31,5		
52,51	43,3		
56,44	56,7		
59,84	68,2		

в табл. 2. Состав дан в весовых процентах. В начале каждой политермы указано постоянное соотношение двух других компонентов. Из данных видно, что в этой системе имеется большая область расслаивания.

Состав сопряженных растворов определялся по плотности. Для этого предварительно была измерена плотность гомогенных растворов при температурах 30, 40, 50 и 60°. При температуре 30° был измерен также показатель преломления. Гомогенные растворы готовились методом титрования [5]. Полученные данные представлены в табл. 3—6. Кривые плотности гомогенных растворов при всех температурах имеют минимум, так как в этой системе этиловый спирт из всех трех компонентов имеет наименьшую плотность. Поэтому при определении состава сопряженных растворов

Таблица 3

Изотерма растворимости при $t = 30°$

Вес %		$d_{4°}^{30°}$	$n_D^{30°}$
$C_2H_4Cl_2$	H_2O		
0,91	99,09	0,9975	1,3321
1,00	89,80	0,9814	1,3383
1,33	80,33	0,9683	1,3444
2,30	70,30	0,9543	1,3501
5,20	59,60	0,9428	1,3558
9,30	50,7	0,9372	1,3590
14,10	44,5	0,9369	1,3632
23,40	33,2	0,9287	1,3706
35,9	21,2	0,9718	—
50,0	15,9	1,0084	1,3880
62,8	9,8	1,0510	1,3990
76,2	4,6	1,1026	1,4114
83,0	2,8	1,1374	1,4190
80,0	1,6	1,1696	1,4252
93,8	0,9	1,1984	1,4320
99,886	0,134	1,2365	1,4390

Таблица 4

Изотерма растворимости при $t=40°$

Вес %		$d_{4°}^{40°}$
$C_2H_4Cl_2$	H_2O	
0,97	99,03	0,9937
1,30	89,70	0,9780
1,90	79,90	0,9632
3,20	69,50	0,9477
6,70	58,50	0,9376
11,50	49,50	0,9328
17,10	42,00	0,9355
26,80	32,50	0,9475
42,20	21,50	0,9821
49,00	17,50	0,9977
63,20	10,00	1,0420
76,00	4,90	1,0900
83,00	3,00	1,1228
89,00	1,80	1,1552
93,80	0,90	1,1835
99,804	0,196	1,2223

Таблица 5

Изотерма растворимости при $t = 50°$

Вес. %		$d_{4°}^{50°}$
$C_2H_4Cl_2$	H_2O	
1,052	98,948	0,9902
1,50	89,50	0,9732
2,20	79,40	0,9583
3,90	69,00	0,9428
8,10	57,80	0,9331
13,80	48,20	0,9290
20,00	40,70	0,9336
33,50	29,00	0,9530
47,00	19,90	0,9849
61,80	11,20	1,0254
75,30	5,80	1,0762
82,60	3,40	1,1092
88,70	2,10	1,1403
93,70	1,00	1,1691
99,728	1,272	1,2078

Таблица 6

Изотерма растворимости при $t = 60°$

Вес. %		$d_{4°}^{60°}$
$C_2H_4Cl_2$	H_2O	
1,169	98,831	0,9858
1,90	89,10	0,9682
2,90	78,90	0,9532
5,10	68,10	0,9377
9,80	56,70	0,9272
17,00	46,10	0,9266
28,40	34,60	0,9394
38,00	27,10	0,9573
50,80	18,20	0,9858
61,20	12,00	1,0143
75,20	6,00	1,0633
82,35	3,70	1,0946
88,60	2,20	1,1264
93,50	1,30	1,1547
99,622	0,378	1,1922

Таблица 7

$t = 30°$

Верхний слой			Нижний слой		
$n_D^{30°}$	Весовой %		$n_D^{30°}$	Весовой %	
	H_2O	C_2H_5OH		$C_2H_4Cl_2$	C_2H_5OH
1,3362	92,7	6,3	1,4384	98,5	1,0
1,3400	87,0	11,8	1,4372	97,8	1,7
1,3500	70,2	27,3	1,4320	94,0	5,1
1,3550	60,5	34,5	1,4275	91,0	7,6
1,3590	51,5	39,5	1,4197	84,0	13,0

Таблица 8

$t = 40°$

Верхний слой			Нижний слой		
$d_{4°}^{40°}$	Весовой %		$d_{4°}^{40°}$	Весовой %	
	H_2O	C_2H_5OH		$C_2H_4Cl_2$	C_2H_5OH
0,9770	88,8	9,9	1,2117	97,3	2,2
0,9638	80,1	18,1	1,1997	96,0	3,4
0,9570	75,8	22,2	1,1908	94,9	4,3
0,9475	69,3	28,6	1,1687	91,6	7,1
0,9417	65,9	30,1	1,1624	90,4	8,0
0,9387	61,2	33,2	1,1487	88,0	10,0
0,9329	49,0	39,1	1,1005	78,4	17,4
0,9386	39,0	41,1	1,0685	70,7	22,3

Таблица 9

$t = 50°$

Верхний слой			Нижний слой		
$d_{4°}^{50°}$	Вес. %		$d_{4°}^{50°}$	Вес. %	
	H_2O	C_2H_5OH		$C_2H_4Cl_2$	C_2H_5OH
0,9746	89,9	8,6	1,1958	97,3	9,2
0,9600	80,8	17,0	1,1774	94,9	4,2
0,9501	74,1	23,0	1,1628	92,7	6,0
0,9428	68,8	27,3	1,1482	90,2	8,0
0,9372	63,5	30,9	1,1276	86,7	10,8
0,9328	57,7	34,3	1,1116	84,3	12,5
0,9290	47,0	38,1	1,0800	76,4	18,3
0,9323	41,7	39,1	1,0572	70,8	22,0

по плотности вблизи минимума мы использовали предложенное Д. Н. Тарасенковым правило о пересечении нод [6]. Составы сопряженных растворов, выраженные в весовых процентах, представлены в табл. 7—10.

Для проверки правильности определения состава сопряженных растворов нами были применены два эмпирически установленные правила [7]. Первое правило заключается в том, что на график по осям коор-

Таблица 10

$t = 60°$

Верхний слой			Нижний слой		
$d_{4°}^{60°}$	Вес. %		$d_{4°}^{60°}$	Вес. %	
	H_2O	C_2H_5OH		$C_2H_4Cl_2$	C_2H_5OH
0,9709	90,1	7,9	1,1784	97,7	1,8
0,9559	81,0	16,2	1,1583	94,4	4,4
0,9469	74,9	21,2	1,1446	92,0	6,4
0,9351	66,0	28,3	1,1324	90,0	7,9
0,9320	62,6	30,4	1,1127	86,7	10,5
0,9275	56,6	33,4	1,0927	82,6	13,4
0,9260	46,6	35,4	1,0605	75,0	18,9
0,9296	41,0	37,0	1,0441	70,8	21,5

Таблица 11

t °C	Весовые %		
	$C_2H_4Cl_2$	H_2O	C_2H_5OH
40	47,4	18,3	34,3
50	47,9	19,2	32,9
60	49,0	19,6	31,4

динат наносятся величины $\lg \frac{x_1^{н}}{x_3^{н}}$ и $\lg \frac{x_1^{в}}{x_2^{в}}$. Здесь x означает весовой процент компонента, верхние индексы (н, в) указывают, соответственно, «нижний» и «верхний» слои, а нижние индексы (1, 2, 3) указывают на соответствующий компонент, причем индекс 1 относится к гомогенизирующему, а индексы 2 и 3 — к несмешивающимся компонентам. В случае правильности определения состава сопряженных растворов должна получиться прямая линия. Проверка наших данных по этому методу показала, что при всех температурах нижняя нода определена несколько менее точно, а для остальных нод точки при 40 и 50° довольно хорошо ложатся на прямую, при 60° наблюдается незначительный разброс точек.

Второй метод проверки мало отличается от первого и состоит в нанесении на график по осям координат величин $\lg \frac{1 - x_2^{в}}{x_2^{в}}$ и $\lg \frac{1 - x_3^{н}}{x_3^{н}}$. В случае правильности данных точки также должны лечь на прямую линию. Оба метода проверки показали одинаковые результаты.

При помощи первого метода можно найти критическую точку смешиваемости на бинодальной кривой. Для этого на тот же график (первый метод) наносят величины $\lg \frac{x_1}{x_2}$ против $\lg \frac{x_1}{x_3}$ для составов растворов, приходящихся на бинодальную кривую вблизи критической точки (по обе стороны от нее). Через полученные точки проводят кривую. Пересечение этой кривой с корреляционной прямой указывает состав критической точки, так как составы сопряженных растворов в этой точке тождественны. Найденные таким образом составы критических точек смешиваемости при-

ведены в табл. 11. Эти составы приходятся на область интенсивной опалесценции, которая, как известно, наблюдается вблизи критической точки.

Молекулярный вес воды очень мал по сравнению с молекулярным весом дихлорэтана, поэтому положение нод совершенно меняется при выражении состава в молярных процентах. При выражении состава в весовых процентах все ноды при всех температурах расположены веерообразно и наклонены в сторону дихлорэтана (в дихлорэтановом слое спирта меньше, чем в водном). При выражении же состава в молярных процентах при 30 и 40° нижние ноды еще наклонены в сторону дихлорэтана, а верхние уже наклонены в сторону воды; при 50 и 60° все ноды наклонены в сторону воды (в дихлорэтановом слое спирта больше, чем в водном). Таким образом при 30 и 40° некоторые ноды оказываются параллельными стороне треугольника, соответствующей расслаивающейся системе вода — дихлорэтан. При этом критическая точка смешиваемости находится ниже максимальной точки бинодальной кривой, но по другую сторону от нее, чем тогда, когда состав выражен в весовых процентах.

Выводы

1. Политермическим методом В. Ф. Алексеева в интервале температур от 20 до 70° измерена растворимость в двойной системе вода — 1,2-дихлорэтан и в тройной системе этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан — вода.

2. При температурах 30, 40, 50 и 60° измерена плотность гомогенных растворов, приходящихся на бинодальную кривую тройной системы.

3. Определены составы сопряженных растворов при температурах 30, 40, 50 и 60°.

4. Отмечено, что при выражении состава сопряженных растворов в молярных процентах ноды меняют свое положение и некоторые из них оказываются при этом параллельными стороне треугольника.

Среднеазиатский государственный
университет
Ташкент

Поступила
3.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Франц. патент 701355, 16/III 1931 г.
2. «Дихлорэтан», под редакцией Ю. П. Руденко, 1939.
3. E. Groschuff, Z. Elektrochem., 17, 348, 1911.
4. Д. Н. Тарасенков и Е. Н. Положинцева, Ber., 65, 184, 1932.
5. E. R. Waschburn, V. Hnizda, R. Vold, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 3537, 1931.
6. Д. Н. Тарасенков и И. А. Паульсон, Журн. общ. химии, 9, 83, 1938.
7. F. J. Frere, Ind. Eng. Chem., 41, 2365, 1949.

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ПАР + ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМАХ ИЗ ТРЕХ НЕОГРАНИЧЕННО СМЕШАВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Н. Д. Литвинов

В предыдущей работе [1] был описан один из возможных методов исследования равновесия пар + жидкость для систем из трех неограниченно смешивающихся жидкостей. Этот метод, метод пересекающихся разрезов, был успешно применен для изучения системы, состоящей из иодистого метила, ацетона и сероуглерода. Тем не менее, как это в предыдущей работе и указывалось, метод обладает рядом существенных недостатков, из которых отметим два главных. Во-первых, метод пересекающихся разрезов не находится в согласии с термодинамически строгим уравнением Дюгема — Маргулеса, что не дает права назвать его общим, и, во-вторых, весьма трудоемок, так как для полного исследования системы требуется поставить не менее 100—120 опытов.

В настоящей работе описывается другой метод, метод частного интеграла уравнения Дюгема — Маргулеса, свободный от недостатков метода пересекающихся разрезов. Как это следует из названия метода, задача состояла в нахождении частного интеграла известного уравнения Дюгема — Маргулеса для тройных систем:

$$x_1 d \ln p_1 + x_2 d \ln p_2 + x_3 d \ln p_3 = 0. \tag{1}$$

Искомый интеграл должен обладать следующими свойствами: 1) при граничных условиях превращаться в интеграл Маргулеса для двойных систем, 2) давать возможность определять опытным путем входящие в него коэффициенты и 3) находиться в соответствии с опытом.

Прежде чем перейти к изложению самого интеграла, необходимо сделать некоторые замечания относительно принятой символики. В основу кладутся уравнения Маргулеса [2]:

$$p_1 = P_1 x_1 e^{\frac{\alpha_2}{2} x_2^2 + \frac{\alpha_3}{3} x_2^3},$$

$$p_2 = P_2 x_2 e^{\frac{\beta_2}{2} x_1^2 + \frac{\beta_3}{3} x_1^3}, \tag{2}$$



Принятая символика

с его коэффициентами α_2, α_3, β_2 и β_3. Компоненты нумеруются по порядку их написания, так, для системы, состоящей из иодистого метила, ацетона и сероуглерода, иодистый метил имеет номер 1, ацетон номер 2 и сероуглерод номер 3. Коэффициентам Маргулеса даются внизу индексы, показывающие, между какими компонентами они действуют. Индексы Маргулеса 2 и 3 заменены соответствующим числом штрихов в верху коэффи-

циентов. Каждому компоненту присвоены свои коэффициенты, но так как компонентов три, то пришлось ввести третий коэффициент γ, заменяющий либо α, либо β, в зависимости от того, с каким другим компонентом в паре он рассматривается. Все сказанное поясняется рисунком.

Теперь можно перейти к описанию интеграла. После многократных попыток удалось найти частный интеграл уравнения Дюгема — Маргулеса, удовлетворяющий поставленным требованиям, в следующем виде:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= P_1 x_1 e^{\frac{\alpha''_{12}}{2} x_2^2 + \frac{\alpha''_{13}}{2} x_3^2 + \frac{\alpha'''_{12}}{3} x_2^3 + \frac{\alpha'''_{13}}{3} x_3^3 + A_1 x_2 x_3 + A_2 x_2^2 x_3 + A_3 x_2 x_3^2}, \\ p_2 &= P_2 x_2 e^{\frac{\beta''_{21}}{2} x_1^2 + \frac{\beta''_{23}}{2} x_3^2 + \frac{\beta'''_{21}}{3} x_1^3 + \frac{\beta'''_{23}}{3} x_3^3 + B_1 x_1 x_3 + B_2 x_1^2 x_3 + B_3 x_1 x_3^2}, \\ p_3 &= P_3 x_3 e^{\frac{\gamma''_{31}}{2} x_1^2 + \frac{\gamma''_{32}}{2} x_2^2 + \frac{\gamma'''_{31}}{3} x_1^3 + \frac{\gamma'''_{32}}{3} x_2^3 + C_1 x_1 x_2 + C_2 x_1^2 x_2 + C_3 x_1 x_2^2}, \end{aligned}\right. \qquad (3)$$

где p — парциальные давления компонентов в смеси; P — давление насыщенного пара чистых компонентов; x — молярные доли; α, β и γ — коэффициенты Маргулеса для трех двойных систем; A, B и C — коэффициенты, характеризующие данную тройную систему при заданной температуре.

Путем несложных, но довольно громоздких выкладок можно убедиться, что равенство (1) будет иметь место, если в уравнениях (3) положить

$$\left.\begin{aligned} B_1 &= -\alpha''_{13} + \tfrac{1}{3}\alpha'''_{13} - \tfrac{1}{3}\alpha'''_{13} + \beta''_{23} + \tfrac{1}{3}\beta'''_{23} + A_1, \\ C_1 &= -\alpha''_{12} - \tfrac{1}{3}\alpha'''_{12} + \tfrac{1}{3}\alpha'''_{13} + \beta''_{23} + \tfrac{2}{3}\beta'''_{23} + A_1, \\ A_2 &= +\alpha''_{12} + \alpha''_{13} + \tfrac{2}{3}\alpha'''_{12} + \tfrac{1}{3}\alpha'''_{13} - \beta''_{23} - \tfrac{1}{3}\beta'''_{23} - 2A_1, \\ B_2 &= +\alpha''_{12} + \alpha''_{13} - \tfrac{1}{3}\alpha'''_{12} + \tfrac{1}{3}\alpha'''_{13} - \beta''_{23} - \tfrac{1}{3}\beta'''_{23} - 2A_1, \\ C_2 &= +\alpha''_{12} + \alpha''_{13} + \tfrac{1}{3}\alpha'''_{12} - \tfrac{1}{3}\alpha'''_{13} - \beta''_{23} - \tfrac{2}{3}\beta'''_{23} - 2A_1, \\ A_3 &= +\alpha''_{12} + \alpha''_{13} + \tfrac{1}{3}\alpha'''_{12} - \tfrac{2}{3}\alpha'''_{13} - \beta''_{23} - \tfrac{2}{3}\beta'''_{23} - 2A_1, \\ B_3 &= +\alpha''_{12} + \alpha''_{13} - \beta''_{23} - 2A_1, \\ C_3 &= +\alpha''_{12} + \alpha''_{13} - \beta''_{23} - \beta'''_{23} - 2A_1 \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

и, кроме того, применить соотношение Маргулеса:

$$\left.\begin{aligned} \beta'''_{21} &= -\alpha'''_{12}; \quad \beta''_{21} = \alpha''_{12} + \alpha'''_{12}, \\ \gamma'''_{31} &= -\alpha'''_{13}; \quad \gamma''_{31} = \alpha''_{13} + \alpha'''_{13}, \\ \gamma'''_{32} &= -\beta'''_{23}; \quad \gamma''_{32} = \beta''_{23} + \beta'''_{23}, \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Таким образом коэффициенты A_2, A_3, B_1, B_2, B_3, C_1, C_2 и C_3 являются функциями коэффициентов Маргулеса для двойных систем и коэффициента тройной системы A_1.

Методы определения коэффициентов Маргулеса для двойных смесей известны и были описаны ранее [3, 4]. Для их расчета требуется знать давление насыщенного пара обеих чистых жидкостей и двух смесей, на 5% отличающихся по составу от чистых компонентов.

Коэффициент A_1 может быть определен из одного опыта следующим образом. Если измерить общее давление пара смеси с концентрацией $x_1 = x_2 = x_3 = \frac{1}{3}$, которое обозначим через $\pi_{1/3}$, то, применяя в уравнениях (3) сокращенные обозначения, получим из (3)

$$\pi_{1/3} = p_1 + p_2 + p_3 = \frac{1}{3}\left[P_1 e^f + P_2 e^\varphi + P_3 e^\psi\right]$$

и, учитывая равенства (4) и (5), окончательно имеем

$$A_1 = 62{,}181 \cdot \lg \frac{P_1 e^a + P_2 e^b + P_3 e^c}{3\pi_{1/3}}, \tag{6}$$

где

$$\left.\begin{aligned} a &= 0{,}1296\alpha''_{12} + 0{,}1296\alpha''_{13} + 0{,}04939\alpha'''_{12} + \\ &+ 0{,}04939\alpha'''_{13} - 0{,}07408\beta''_{23} - 0{,}03703\beta'''_{23}, \\ b &= 0{,}1296\alpha''_{12} - 0{,}0370\alpha''_{13} + 0{,}0679\alpha'''_{12} - \\ &- 0{,}02469\alpha'''_{13} + 0{,}0926\beta''_{23} + 0{,}03703\beta'''_{23}, \\ c &= -0{,}0370\alpha''_{12} + 0{,}1296\alpha''_{13} - 0{,}0250\alpha'''_{12} + \\ &+ 0{,}0679\alpha'''_{13} + 0{,}0926\beta'''_{23} + 0{,}0555\beta'''_{23}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Таким образом все коэффициенты, требующиеся для расчета равновесных парциальных давлений, легко находятся из опыта.

Если в уравнениях (3) положить одну из концентраций равной нулю, например, $x_3 = 0$, то правая часть третьей строчки уравнения (3), а следовательно, и левая, обращается в нуль. В первых двух строках обращаются в нули по пять слагаемых в показателях степени, и уравнения (3) превращаются в обычные уравнения Маргулеса для двойных систем. Из сказанного следует, что уравнения (3) действительно являются частным интегралом уравнения (1). Все входящие в них коэффициенты определяются из опыта, и при граничных условиях уравнения (3) превращаются в уравнения (2); иными словами все предъявляемые к интегралу требования, за исключением совпадения рассчитанных и опытных величин, о чем сказано ниже, удовлетворяются.

Степень совпадения рассчитанных и опытных величин может быть проверена по той же тройной системе, что и в предыдущей работе [1]:

иодистый метил + ацетон + сероуглерод при 35°.

Коэффициенты Маргулеса для всех трех двойных систем известны из прежних работ [3, 4]. Величина $\pi_{1/3}$ была определена на опыте и оказалась равной $\pi_{1/3} = 642$ мм. По формулам (6), (7) и (4) были рассчитаны коэффициент A_1 и коэффициенты A_2, A_3, B_1, B_2, B_3, C_1, C_2 и C_3, которые и представлены в табл. 1.

Таблица 1

$\frac{\alpha''_{12}}{2} = +1{,}3904$,	$\frac{\beta''_{21}}{2} = +0{,}2676$,	$\frac{\gamma''_{31}}{2} = +0{,}3704$,
$\frac{\alpha''_{13}}{2} = +0{,}4735$,	$\frac{\beta''_{23}}{2} = +0{,}8617$,	$\frac{\gamma''_{32}}{2} = +2{,}2834$,
$\frac{\alpha'''_{12}}{3} = -0{,}7486$,	$\frac{\beta'''_{21}}{3} = +0{,}7486$,	$\frac{\gamma'''_{31}}{3} = +0{,}0587$,
$\frac{\alpha'''_{13}}{3} = -0{,}0687$;	$\frac{\beta'''_{23}}{3} = +0{,}9478$;	$\frac{\gamma'''_{32}}{3} = -0{,}9478$;
$A_1 = +0{,}4788$,	$B_1 = +1{,}5231$,	$C_1 = +1{,}9969$,
$A_2 = -1{,}4669$,	$B_2 = +0{,}7789$,	$C_2 = -1{,}5277$,
$A_3 = -1{,}7348$;	$B_3 = +1{,}0468$;	$C_3 = -1{,}7966$;

Имея числовые здачения всех коэффициентов, можно по уравнениям (3) рассчитать парциальные, а следовательно, и общее давления пара смеси любой концентрации. Проверка метода осуществлялась по степени совпадения рассчитанных общих давлений, полученных как сумма парциальных давлений, с общими давлениями, измеренными непосредственно на опытах. Результаты проверки сведены в табл. 2.

Таблица 2

35° C $CH_3J + CH_3COCH_3 + CS_2$

Состав жидкости в мол. долях			Общее давление в мм		Отклонения в %
x_1	x_2	x_3	опытное	рассчитанное	
0,180	0,800	0,020	470	486	3,4
0,117	0,800	0,083	504	511	1,4
0,050	0,755	0,195	580	569	1,9
0,155	0,688	0,157	578	572	1,0
0,244	0,653	0,103	558	567	1,6
0,287	0,636	0,077	550	565	2,7
0,187	0,626	0,187	589	595	1,0
0,274	0,606	0,120	574	582	1,4
0,041	0,600	0,539	633	628	0,8
0,408	0,532	0,060	578	585	1,2
0,345	0,524	0,131	600	601	0,2
0,304	0,494	0,202	613	616	0,4
0,156	0,483	0,361	638	636	0,3
0,353	0,453	0,194	619	624	0,8
0,223	0,443	0,334	636	620	2,5
0,514	0,436	0,050	580	603	3,8
0,525	0,380	0,085	598	618	3,3
0,453	0,353	0,194	628	615	2,1
0,359	0,319	0,322	643	642	0,1
0,068	0,309	0,623	656	650	1,0
0,605	0,250	0,155	625	635	1,7
0,475	0,209	0,316	642	632	1,6
0,159	0,203	0,638	658	673	2,3
0,683	0,157	0,160	629	648	3,1
0,521	0,144	0,335	642	631	1,6
0,330	0,133	0,537	648	642	1,0
0,636	0,106	0,258	629	639	1,6
0,288	0,070	0,642	629	624	0,7
0,690	0,080	0,280	617	613	0,6

Из рассмотрения табл. 2 следует, что в подавляющем большинстве (в 21 из 29) случаев отклонения лежат в пределах $\pm 2\%$, наибольшее отклонение достигает 3,8%. Величина среднего отклонения для всех 29 опытов составляет около 1,6%.

Дальнейшая проверка метода осуществлялась по парциальным давлениям, определенным путем анализа пара, и сравнением с ними рассчитанных парциальных давлений [1]. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

35° C $CH_3J + CH_3COCH_3 + CS_2$

Состав жидкости в мол. долях			Рассчитанное давление в мм				Давление по анализу в мм			
x_1	x_2	x_3	p_1	p_2	p_3	π	p_1	p_2	p_3	π
0,5908	0,2615	0,1437	380	143	111	634	371	149	118	628
0,1675	0,6650	0,1675	124	246	210	580	117	252	216	585
0,3344	0,3556	0,3100	217	181	236	634	211	193	241	645
0,1500	0,2998	0,5502	96	190	361	647	94	205	363	662
0,1997	0,1001	0,7002	139	104	385	628	133	110	393	636

Из рассмотрения табл. 3 видно, что рассчитанные парциальные давления также удовлетворительно совпадают с опытными.

Изложенное дает основание считать, что метод частного интеграла вполне может быть применен для исследования тройных систем. Недостатком предлагаемого метода является несколько громоздкий расчет по формулам (3). Маловероятно, чтобы удалось найти более простые выражения. При некотором навыке расчет производится достаточно быстро.

Большим преимуществом метода является небольшое число опытов, необходимых для расчета коэффициентов уравнений (3). Из опытов требуется получить всего лишь 10 величин: три давления насыщенных паров чистых компонентов, шесть общих давлений насыщенного пара двойных смесей (5% и 95% по какому-либо из компонентов) и общее давление пара $\pi_{1/3}$.

Выводы

1. Найдены уравнения, являющиеся частным интегралом уравнения Дюгема — Маргулеса для тройных систем.

2. Коэффициенты этих уравнений легко находятся из опыта, для чего требуется определить давление насыщенного пара трех чистых жидкостей, шести двойных смесей и одной тройной смеси.

3. Полученные коэффициенты дают возможность рассчитать равновесные парциальные давления всех трех компонентов и, следовательно, состав пара, равновесного с жидкой смесью любого состава.

4. Уравнения Маргулеса для двойных смесей являются частным случаем уравнений, предлагаемых в этой статье.

5. Проверка полученных уравнений производилась по системе: иодистый метил + ацетон + сероуглерод.

Проверка проводилась: во-первых, путем сравнения общего давления пара, измеренного непосредственно на опыте, с общим давлением пара, полученным как сумма рассчитанных парциальных давлений. Совпадение величин достаточно удволетворительное. Во-вторых путем сравнения парциальных давлений рассчитанных по уравнениям, с парциальными давлениями, полученными из анализа пара. Совпадение также достаточно удовлетворительное.

6. Предлагаемый метод может быть применен для исследования тройных равновесных систем, состоящих из пара и жидкости.

Поступила
18. VII. 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Литвинов и Л. Я. Кондрашова, Журн. физ. химии, 25, 153, 1951.
2. M. Margules, Sitz.-Ber. Wien. Akad., **104**, 1243, 1895.
3. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, **13**, 119, 1939.
4. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, **14**, 562, 1940.

КИНЕТИКА КРЕКИНГА ЦЕТАНА НА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ РАЗНОГО СОСТАВА

Ш. Батталова, Г. М. Панченков, К. В. Топчиева

Природные и искусственные алюмосиликаты являются одними из наиболее распространенных катализаторов в нефтеперерабатывающей промышленности. Они активны для реакций крекинга, алкилирования, полимеризации, изомеризации и перераспределения водорода углеводородов [1].

Несмотря на сравнительную давность применения алюмосиликатов в качестве катализаторов, механизм их каталитического действия окончательно не выяснен. Знание механизма каталитического действия алюмосиликатов важно не только для создания теории подбора катализаторов, но и должно открыть новые перспективы использования этих катализаторов.

Как показали наши исследования, одновременное изучение кинетики химических процессов, протекающих под действием синтетических алюмосиликатных катализаторов, состава полученных продуктов, зависимости активности катализаторов от их состава [2—5,13], рентгенографическое исследование [6] и измерение удельных поверхностей методом адсорбции углеводородов [7], расчет распределения радиусов пор [7] и констант скоростей, отнесенных к единице площади [7], позволяет получить весьма важные сведения для решения поставленного выше вопроса о механизме каталитического действия алюмосиликатов.

Настоящее исследование является развитием проводимых нами работ по кинетике превращения углеводородов на алюмосиликатных катализаторах различного состава [2—5,7]. Особенно интересным является изучение кинетики превращения индивидуальных углеводородов разных классов, входящих в состав газойлевых фракций нефти, так как последние являются сырьем для получения основных компонентов моторных топлив.

В данной работе приводятся результаты исследования кинетики превращения одного из представителей нормальных парафиновых углеводородов — цетана $C_{16}H_{34}$ на синтетических алюмосиликатных катализаторах разного состава.

Катализаторы, примененные в данной работе, были приготовлены смешением свежеосажденных гидрогелей кремневой кислоты и гидроокиси алюминия.

Исходный цетан очищался многократным быстрым вымораживанием при 0° С, вакуумной перегонкой из колбы Клайзена и дефлегматором длиной 15 см и имел следующие константы $n_D^{20} = 1{,}4354$; $d_4^{20} = 0{,}7775$; температура кипения при 9 мм равна 145° С, температура плавления равна 16,65° С. По литературным данным [8] $n_D^{20} = 1{,}4352$; $d_4^{20} = 0{,}7749$, температура плавления равна 18,1°?

Опыты по кинетике каталитического крекинга проводились по проточному методу в вертикальной печи. Количество катализатора при всех объемных скоростях и температурах равнялось 22 см³. Пространство над катализатором для лучшего подогрева подаваемого сырья заполнялось кусками кварцевой трубки. Время рабочего пробега между двумя регенерациями равнялось одному часу. Регенерация производилась продуванием сухого воздуха при температуре 500° С. Катализат разгонялся в ректификационной колонке, эффективностью в 10 теоретических тарелок на фракцию, кипящую до 150° С и цетановую фракцию. Для улавливания летучих продуктов реакции при разгонке катализата ставилась U-образная ловушка, охлаждаемая до —78° С.

Исследование каталитической активности проводилось при 470° С и объемной скорости $v_0 = 0{,}7$ объема цетана на 1 насыпной объем катализатора в час. Степень превращения определялась по количеству непрореагировавшего цетана. В табл. 1 приведена зависимость степени превращения цетана от состава катализаторов. Как видно из табл. 1, наиболее активными из всех катализаторов являются катализаторы, имеющие в своем составе 30% Al_2O_3 и 70% SiO_2 и 50% Al_2O_3 и 50% SiO_2.

Таблица 1

Превращение цетана при 470° С и $v_0 = 0{,}7$

Состав катализаторов в весовых %		% превращения
Al_2O_3	SiO_2	
0	100	0
10	90	12,6
16	84	19,0
30	70	56,0
50	50	46,0
72	28	29,0
100	0	9

При составе 50 : 50 и 30 : 70 наиболее сильно проявляется кислотное свойство этих катализаторов [9] и, как показали наши исследования, наиболее велика концентрация гидроалюмосиликата [6], обладающего кислотными свойствами. Кислотный легкоподвижный водород катализатора, очевидно, принимает участие в реакциях превращения углеводородов [1, 10].

Известно, что наиболее точно активность катализаторов характеризуется двумя величинами: энергией активации и константой скорости реакции. Для вычисления этих величин нами были проведены опыты по кинетике крекинга цетана при разных температурах.

В указанной таблице v_0 — объемная скорость, выраженная в объеме цетана на 1 объем катализатора в час, n_0 — число граммолекул цетана поступающих в единицу времени в начало реакционной зоны, x — относительное количество превратившегося цетана.

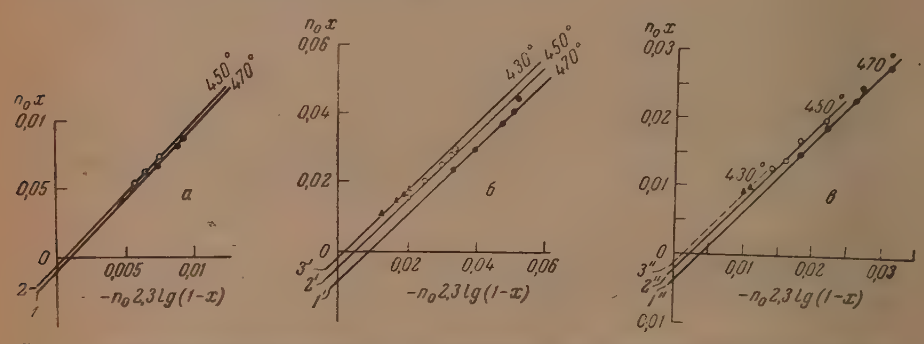


Рис. 1. Кинетика крекинга цетана: *а* — катализатор 16% Al_2O_3: 84% SiO_2; *б* — катализатор 50% Al_2O_3: 50% SiO_2; *в* — катализатор 72% Al_2O_3 : 28% SiO_2
а. 1 — $k'_1 = 0{,}0009$, 470° С; 2 — $k_2' = 0{,}00051$, 450° С; *б*. 1 — 0,0091, 470° С; 2' — $k_2' = 0{,}0051$, 450° С; 3' — $k_3 = 0{,}0028$, 430° С. *в*. 1" — $k_3' = 0{,}004$, 470° С; 2" — $k_2' = 0{,}0023$, 450° С; 3" — $k_3' = 0{,}0013$, 470° С

Кинетика крекинга цетана описывается уравнением (1), выведенным [12,13] для случая, когда реагирующее вещество адсорбируется слабо, а продукты реакции сильно:

$$k' = n_0 [\ln(1-x) - x]_{(1)}; \quad k' = \frac{FS_0 l}{B}; \quad B = \Sigma b_i v'_i,$$

где k' — кажущаяся константа скорости, реакции; n_0 — число граммолекул цетана, поступающих в начало реакционной зоны в час; x — количество

Таблица 2

Кинетика превращения цетана

Состав катал. в вес. %		Темп. °C	v_0	n_0	x	$1-x$	n_0x	$-n_0 \ln(1-x)$	k'	Энергия активации в ккал/моль
Al_2O_3	SiO_2									
16	84	470	0,7	0,053	0,127	0,873	0,0067	0,007	0,0009	30,3
			1	0,0756	0,108	0,892	0,0082	0,009		
			1,5	0,113	0,079	0,921	0,009	0,0091		
		450	0,7	0,053	0,101	0,899	0,005	0,0056	0,00051	
			1	0,0756	0,083	0,917	0,006	0,0067		
			1,5	0,113	0,063	0,937	0,007	0,0076		
		430	0,7	0,053	0,083	0,917	0,0044	0,0046	0,00028	
30	70	470	0,7	0,1204	0,56	0,44	0,0675	0,099	0,039	
		470	0,7	0,053	0,46	0,54	0,024	0,033		
			1	0,0756	0,40	0,60	0,030	0,039		
			1,5	0,113	0,34	0,66	0,038	0,047	0,0091	
			2	0,151	0,28	0,72	0,04	0,05		
			3	0,227	0,204	0,796	0,046	0,051		
50	50	450	0,7	0,053	0,31	0,69	0,016	0,02		30,5
			1	0,0756	0,277	0,723	0,021	0,025		
			1,5	0,113	0,226	0,774	0,026	0,029	0,0051	
			2	0,151	0,19	0,81	0,029	0,032		
			3	0,227	0,136	0,863	0,031	0,033		
		430	0,7	0,053	0,203	0,797	0,011	0,012		
			1	0,0756	0,185	0,815	0,014	0,016		
			1,5	0,113	0,155	0,845	0,018	0,0184	0,0028	
			2	0,151	0,122	0,878	0,019	0,0194		
		470	0,7	0,053	0,285	0,715	0,015	0,018		
			1	0,0756	0,248	0,752	0,019	0,022	0,004	
			1,5	0,113	0,202	0,748	0,023	0,026		
			2	0,151	0,166	0,834	0,025	0,027		
			3	0,227	0,126	0,874	0,028	0,031		29,1
72	28	450	0,7	0,053	0,234	0,766	0,013	0,014		
			1	0,0756	0,1855	0,8145	0,014	0,016		
			1,5	0,113	0,146	0,854	0,017	0,018	0,0023	
			2	0,151	0,133	0,864	0,020	0,022		
		430	0,7	0,053	0,177	0,823	0,0094	0,01	0,0013	
			1	0,0756	0,13	0,870	0,0098	0,011		

прореагировавшего цетана в относительных единицах; B — сумма произведений стехиометрических коэффициентов ν'_i на адсорбционные коэффициенты b'_i продуктов, тормозящих процесс; b — адсорбционный коэф-

фициент реагирующего вещества; l — длина слоя катализатора; k — абсолютная константа скорости реакции; S_0 — площадь на единицу длины слоя катализатора.

Линейная зависимость $n_0 x$ от $- n_0 \ln(1 - x)$, изображенная на рис. 1 (*а*, *б*, *в*), позволяет графически определить кажущуюся константу скорости реакции k'.

В предпоследней графе табл. 2 приведены значения кажущихся констант скорости реакции. Величины констант сохраняют тот же ход по составу, что и степени превращения для этих катализаторов при $v_0 = 0{,}7$ и температуре 470° С (табл. 1). В последней графе табл. 2 приведены значения величин энергии активации, вычисленные по уравнению Аррениуса для крекинга цетана в присутствии катализаторов различного состава. Как видно из рис. 2, значения величин энергии активации практически постоянны (~30 ккал/моль).

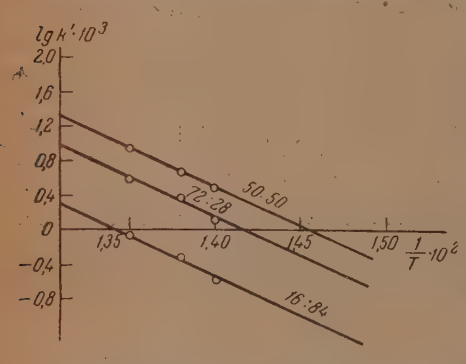


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скоростей от обратной величины температуры

Независимость энергии активации от состава катализаторов указывает на однотипность их активных центров. Однотипность активных центров может быть подтверждена также анализом состава продуктов реакции на разных катализаторах. Ниже приведены данные спектроскопического исследования фракций катализата для двух алюмосиликатных катализаторов.

Состав продуктов по спектрам комбинационного рассеивания света во фракции, выкипающей до 150°С при атмосферном давлении

Катализатор состава 50% Al_2O_3 и 50% SiO_2

2-Метилбутен-2 по линиям: 387 см$^{-1}$; 444 см$^{-1}$; 524 см$^{-1}$; 768 см$^{-1}$; 1014 см$^{-1}$ 1146 см$^{-1}$; 1342 см$^{-1}$; 1676 см$^{-1}$.
2-Метилпентан по линиям: 329 см$^{-1}$; 444 см$^{-1}$; 745 см$^{-1}$; 704 см$^{-1}$; 819 см$^{-1}$; 956 см$^{-1}$; 1040 см$^{-1}$; 1146 см$^{-1}$; 1170 см$^{-1}$.
Могут быть в очень малом количестве углеводороды:
2-Метилбутен 1 по линиям: 1656 см$^{-1}$; 1014 см$^{-1}$.
3-Метилбутен-1 » » 1642 см$^{-1}$; 1302 см$^{-1}$.
2-Метилпентен-2 » » 1676 см$^{-1}$; 1307 см$^{-1}$; 819 см$^{-1}$.
Метилциклогексан » » 769 см$^{-1}$
Трансалкенов, не более 8% по линиям — 1668 см$^{-1}$.
2, 2, 4-Триметилпентан по линиям: 516 см$^{-1}$, 746 см$^{-1}$, 894—922 см$^{-1}$ 1214 см$^{-1}$, 1247 см$^{-1}$.
2, 2, 3-Триметилпентан по линиям: 718 см$^{-1}$; 922 см$^{-1}$; 1214 см$^{-1}$: 1247 см$^{-1}$.
2, 3, 3-Триметилгексан по линиям 677 см$^{-1}$; 922 см$^{-1}$; 1085 см$^{-1}$.
Октен (могут быть следы) по линиям 894 см$^{-1}$; 276 см$^{-1}$.
1, 3, 5-Триметилбензол по линиям: 276 см$^{-1}$; 516 см$^{-1}$; 570 см$^{-1}$; 998 см$^{-1}$; 1026 см$^{-1}$; 1214 см$^{-1}$; 1267 см$^{-1}$; 1352 см$^{-1}$; 1612 см$^{-1}$.
Изопропилбензол по линиям: 735 см$^{-1}$; 894 см$^{-1}$; 998 см$^{-1}$; 1026 см$^{-1}$; 1214 см$^{-1}$; 1267 см$^{-1}$; 1300 см$^{-1}$.

Катализатор состава 72% Al_2O_3 и 28% SiO_2

Расчет спектров дал тот же качественный состав продуктов, что и для катализатора состава 50% Al_2O_3 и 60% SiO_2.

Обнаруженная однотипность активных центров подтверждает высказанный нами ранее взгляд, что активность изученных синтетических алюмосиликатных катализаторов определяется наличием химического соединения — гидроалюмосиликата, образовавшегося при приготовлении катализаторов, и что количество гидроалюмосиликата зависит от соотношения $Al_2O_3 : SiO_2$ в исходной смеси влажных гелей [2,13, 6]

Для более полной характеристики активности катализаторов по крекингу цетана необходимо знать распределение объемов пор катализаторов по величинам эффективных радиусов пор и учесть величину поверхности, доступной молекулам этого углеводорода.

Распределение объемов пор рассчитано нами по изотермам десорбции паров метилового спирта и бензола и было опубликовано в более ранней работе [7]. Все исследованные катализаторы различного состава дали близкие кривые распределения; значения максимумов кривых лежат при радиусах, равных 30—50 Å. При этом наиболее активные образцы характеризуются даже менее выгодным для реакции распределением объемов пор. Наиболее удобным методом определения величин доступной поверхности для высокомолекулярных углеводородов является расчет изотерм, полученных по адсорбции из растворов молекул этих углеводородов, или молекул другого класса органических соединений с аналогичной геометрической структурой углеродного скелета. Мы воспользовались растворами пальмитиновой кислоты в гептане. На рис. 3 приведены изотермы адсорбции пальмитиновой кислоты при 20° С.

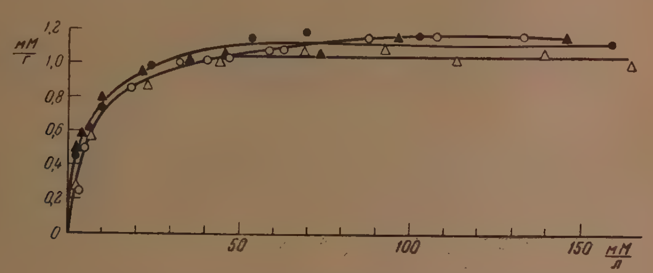


Рис. 3. Адсорбция пальмитиновой кислоты из гептана при 20° С на катализаторах разного состава: △ — 16 : 84; ▲ — 30 : 70; ○ — 50 : 50; ● — 70 : 28. Цифры указывают весовые отношения Al_2O_3 к SiO_2 в катализаторах

Из рисунка видно, что величина доступной поверхности исследованных катализаторов с точностью до 5% не зависит от их состава. В табл. 3 приведены значения величин поверхности, вычисленные по методу Бру-

Таблица 3

Абсолютные константы скорости крекинга цетана при 470° С

Состав катализатора в весов. % Al_2O_3	Состав катализатора в весов. % SiO_2	Величина доступной поверхности в м²/г	Абсолютные константы скорости k
16	84	151	$3{,}8 \cdot 10^{-6}$
30	70	163	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$
50	50	169	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$
72	28	163	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$

науэра, Эммета и Теллера [11], и констант скорости крекинга цетана, отнесенных к единице поверхности *.

На рис. 4 дана зависимость абсолютных констант скорости от состава катализаторов. Как видно, для катализатора состава 30% Al_2O_3 и 70% SiO_2 наблюдается резкий максимум. Значения абсолютных констант скорости реакции крекинга цетана окончательно подтверждает, что каталитическая активность алюмосиликатных катализаторов разного состава не может быть сведена к различной величине поверхности, доступной реагирующим молекулам углеводородов, а объясняется химической природой алюмосиликатов — различным содержанием определенного химического соединения, обладающего кислыми свойствами.

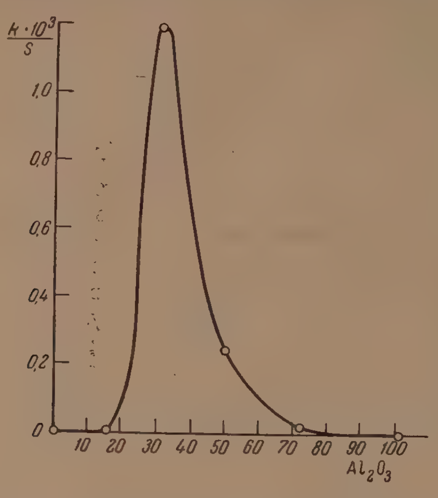


Рис. 4. Абсолютные константы скорости крекинга цетана при 470° C

Выводы

1. Впервые исследована кинетика крекинга цетана над алюмосиликатными катализаторами разного состава и показано, что реакция описывается уравнением (1), выведенным для гетерогенной мономолекулярной реакции для случая, когда реагирующее вещество адсорбируется слабо, а продукты реакции сильно.

2. Показано, что исследованные катализаторы при близком распределении объемов пор по величинам их эффективных радиусов обладают одинаковой величиной поверхности, доступной молекулам цетана.

3. Исследование кинетики и расчет абсолютных констант скорости реакции показали, что наиболее активными для крекинга цетана являются катализаторы состава 30% Al_2O_3, 70% SiO_2 и 50% Al_2O_3, 50% SiO_2, дающие наиболее кислотные катализаторы.

4. Величина энергии активации крекинга цетана и состава легкой фракции катализата не зависят от состава катализаторов, что свидетельствует об однотипности активных центров алюмосиликатов разного состава.

* Величина площадки молекулы пальмитиновой кислоты принята за 24Å. Так как поверхность S_0 должна быть рассчитана на площадь единицы длины слоя катализатора по направлению потока [12], то, очевидно, $S_0 = \rho\gamma S$, где ρ — площадь сечения реакционной трубки, γ — насыпной вес катализатора, S — площадь единицы веса адсорбента.

5. Проведенная работа подтверждает высказанные нами ранее предположения, что каталитическая активность алюмосиликатов обуславливается химическими свойствами кислых гидроалюмосиликатов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
17.VIII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Баллод, К. В. Топчиева, Усп. химии, 20, 161, 1951.
2. Г. М. Панченков, К. В. Топчиева, Вест. Моск. гос. ун-та, 2, 39, 1946, ДАН, 55, 509, 1947.
3. К. В. Топчиева Г. М. Панченков, Вестн. Моск. гос. ун-та, № 11, 133, 1948.
4. К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, ДАН, 74, 1109, 1950.
5. К. В. Топчиева, Ш. Батталова, Г. М. Панченков, ДАН, 78, 501, 1951.
6. К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, Н. Г. Зорин, Вестн. Моск. гос. ун-та, № 6, 91, 1948.
7. К. В. Топчиева, ДАН, 80, 635, 1951.
8. G. Egloff, Physikal-constants of hydrocarbons, N. Y. т. 1, 1939.
9. Ch. L. Thomas, Ind. Eng. Chem., 41, 2564, 1949.
10. А. П. Баллод, И. В. Пацевич, А. С. Фельдман, А. В. Фрост, ДАН, 78, 509, 1951.
11. С. Брунауэр, Абсорцбия газов и паров. ГИИЛ, Москве, 1949.
12. Г. М. Панченков, Журн. физ. химии, 22, 209, 1948.
13. Г. М. Панченков, Вестн. Моск. гос. ун-та, № 6 105, 1948.

ИЗУЧЕНИЕ БЛЕСКА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ НИКЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева

Для декоративных покрытий одним из важных качеств, характеризующих осадок, является его блеск. Принято считать, что понятие блеска носит чисто психологический характер и основано на свойствах нашего зрения. Например, на фотоснимках блестящих предметов впечатление блеска совершенно теряется. В связи с этим необходимо отметить, что определение блеска имеет условное значение и дает возможность выявить лишь сравнительную картину для какого-либо металла в зависимости от условий опыта.

Обычно при определении блеска рефлектометрическим методом световой пучок направляется от источника света (первичное излучение) на изучаемую поверхность, и измеряется интенсивность отраженного света (вторичное излучение).

Как известно, в том случае, когда вторичное излучение не зависит от угла падения первичного излучения, имеет место диффузное рассеяние, а при рассеянии в избирательном направлении — зеркальное отражение. В зависимости от свойств изучаемой поверхности могут меняться как интенсивность вторичного излучения, так и его направление.

На шероховатой металлической поверхности падающий свет рассеивается диффузно *, т. е. почти одинаково во всех направлениях, независимо от угла падения света. На идеально гладкой поверхности металла падающий пучок света отражается зеркально, т. е. угол отражения равен углу падения, так что направление вторичного излучения изменяется с изменением последнего.

Для достаточно гладкой поверхности металла, где поверхностные агрегаты кристаллов по своим размерам соизмеримы с длиной волны падающего света и плотно упакованы, диффузное рассеяние переходит в зеркальное отражение.

На обычно изучаемых поверхностях имеет место как диффузное, так и зеркальное рассеяние, и в зависимости от структуры поверхности металла соотношение их может резко меняться.

В практике изучения блестящих осадков обычно принимается во внимание суммарное вторичное излучение и не учитывается, что в зависимости от характера поверхности осадка соотношение диффузного и зеркального излучения может изменяться до такой степени, что будет превалировать то или иное излучение. При преобладании зеркального отражения света правильное суждение о характере поверхности осадка может быть получено лишь в том случае, если счетчик вторичного излучения находится в соответствующем направлении (т. е. учитывается равенство угла падения и угла отражения). В противном же случае может получиться так, что более гладкая поверхность отражает меньше света, чем более шероховатая, и делаемое на основании изучения вторичного излучения суждение о характере поверхности будет неверным.

В применяемом нами рефлекторном методе определения блеска электролитических осадков были приняты меры к тому, чтобы вторичное излу-

* Это верно в том случае, если кристаллические агрегаты, образующие шероховатость, не имеют определенной ориентации.

чение в предпочтительном направлении полностью попадало на фотоэлементы, так, чтобы по интенсивности вторичного излучения (величина фототока в нашем случае) можно было делать правильные выводы о характере изучаемой поверхности.

Существующие методы определения блеска электролитических осадков не дают возможности количественно определить степень блеска в процессе электролиза. Как правило, исследованию подвергаются блестящие образцы по окончании электролиза. Такой способ определения имеет тот недостаток, что при исследовании зависимости блеска от толщины осадка требуется значительное число изготовленных образцов. Кроме того, при таком исследовании блеска осадков наличие агрессивно действующих атмосферных факторов может вызвать потускнение блестящей поверхности, степень которого зависит как от природы покрываемого металла, так и от толщины покрытия, что, следовательно, приведет к искажению истинной зависимости степени блеска от толщины.

Отличие применяемого нами метода изучения блеска заключается в том, что о степени блеска образца можно судить в течение всего процесса электролиза. Сущность применяемого метода заключается в том, что пучок света падает на поверхность катода, находящегося в электролитической ячейке, откуда попадает на фотоэлемент. Изменение фототока характеризует изменение интенсивности вторичного излучения вследствие осаждения металла на катодной поверхности.

Схема прибора * для определения блеска в процессе электролиза изображена на рис. 1. Пучок света от электрической лампочки *1*, питаемой аккумулятором, проходит с одной стороны через линзу *2* и зеркальце *12* и падает на поверхность катода, находящегося в электролитической ячейке, проходя через плоскопараллельное стекло ячейки *3* и слой электролита. Пучок вторичного излучения падает на серносеребряный фотоэлемент *8* чувствительностью 6300 μ А/люмен; с другой стороны, такой же световой пучок, пройдя такую же линзу, падает на эталонный образец *5*, после которого попадает на фотоэлемент, пройдя перед этим через слой раствора в кювете *6*. Возникающие фототоки компенсируются перед опытом при помощи сопротивлений R_1 и R_2 и ирисовых диафрагм, находящихся перед фотоэлементами, так чтобы фототок в цепи, измеряемый гальванометром *11* чувствительностью $3 \cdot 10^{-9}$ А, был равен нулю. Происходящие в результате осаждения металла изменения поверхности катода будут нарушать электрическое равновесие в цепи и вызывать соответствующие изменения фототока. Изменения фототока во времени регистрируются на фотопленку. Таким образом величина возникающего фототока будет количественно характеризовать изменение интенсивности вторичного излучения вследствие изменения катодной поверхности, а следовательно, и степень блеска. Чувствительность прибора определяется в основном накалом лампочки, сопротивлением R_1 и степенью диафрагмирования фотоэлемента.

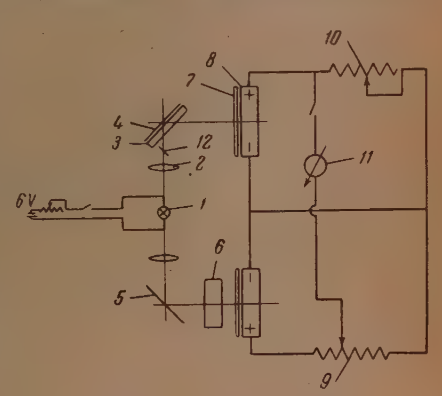


Рис. 1. Схема измерительной части прибора для определения блеска в процессе электролиза

* Выражаем благодарность В. И. Гаврилову и К. Д. Матвеевой за участие в конструировании прибора для определения блеска.

Для определения блеска во время электролиза в качестве электролитической ячейки служил стеклянный сосуд емкостью 50 $см^3$. Одной из стенок сосуда служило впаянное плоскопараллельное стекло. Катод (поверхностью 1 $см^2$) помещался перед плоскопараллельным стеклом (с указанными выше предосторожностями). Анод располагался почти полностью концентрически вокруг катода с целью равномерного распределения тока.

По этой методике был изучен блеск никелевых покрытий в зависимости от толщины осадка и поверхностно-активных веществ. Осаждение никеля производилось на железных образцах, шлифованных на тонкой наждачной бумаге (электронной). Осаждение проводилось при комнатной температуре из раствора следующего состава (стандартный раствор):

$NiSO_4 7H_2O$ — 140 г/л
H_3BO_3 — 15 „
NaCl — 5 „
NaF — 1,5 „

При исследовании изменения блеска со временем было установлено, что в зависимости от состояния покрываемой поверхности блеск в начале электролиза может меняться с различной скоростью. Одна из таких кривых представлена на рис. 2, где по оси абсцисс отложена продолжительность электролиза, а по оси ординат — величина фототока.

Как видно из кривой, вначале блеск повышается довольно быстро (в течение 20 сек.), а затем значительно медленнее. Очевидно, что величина фототока зависит от природы и степени обработки подкладки. Действительно, было найдено, что начальный ход кривых может меняться в зависимости от состояния исходной поверхности. При наложении поляризующего тока на образец, находившийся некоторое время в растворе до включения тока, в первый период электролиза блеск падает по сравнению с блеском полированной блестящей железной поверхности, а затем наступает увеличение блеска (рис. 2).



Рис. 2. Кривая изменения блеска, со временем полученная в стандартном растворе при плотности тока $i = 0{,}5$ А/$дм^2$. Электрод находился в растворе до включения тока в течение 5 мин.

Предполагалось, что уменьшение блеска связано с тем, что на гладкой поверхности железа в начале электролиза выделение металла происходит неравномерно, в результате чего увеличивается шероховатость поверхности и рассеяние света. По мере электролиза кристаллы увеличиваются до слияния их, в результате чего поверхность сглаживается и блеск увеличивается*. Для проверки предположения, что уменьшение блеска на участке *ab* связано с пассивированием поверхности электрода, производился следующий опыт.

* Отсюда не следует делать вывод, что блеск определяется лишь шероховатостью поверхности, независимо от характера этой шероховатости. Например, если поверхность электрода состоит из ряда строго параллельных относительно друг друга участков, но расположенных на разных уровнях, то блеск существенно не изменится, хотя поверхность будет шероховатой.

При снятии кривых изменения блеска со временем в стандартном растворе не было обнаружено изменения формы кривых при перерыве тока в процессе электроосаждения никеля. Если же в стандартный раствор вводилась добавка поверхностно-активного вещества (тиомочевина), то при перерыве тока наблюдалось уменьшение блеска с последующим восстановлением его до прежней величины (рис. 3).

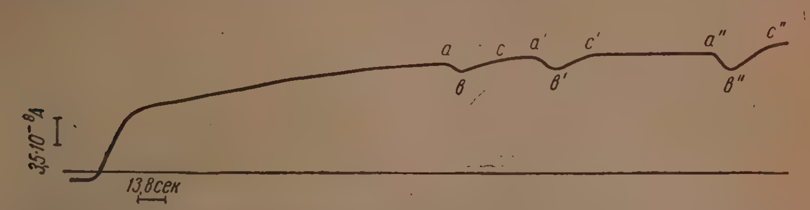


Рис. 3. Кривая изменения блеска со временем, полученная в стандартном растворе с добавкой тиомочевины (0,15 г/л) с перерывами тока при плотности тока $i=2$ А/дм². Участок abc снят после 5-секундного перерыва тока; участок $a'b'c'$ снят после 15-секундного перерыва тока; участок $a''b''c''$ снят после 60-секундного перерыва тока

На приведенной кривой участок abc снят после 5-секундного перерыва электролиза, участок a' b' c' после 15-секундного и участок a'' b'' c'' после 60-секундного перерыва. Видно, что с увеличением продолжительности перерыва в электролизе степень уменьшения блеска возрастает.

Кривая пассивирования, снятая в стандартном растворе с добавкой тиомочевины, показывает, что при перерыве тока имеет место пассивирование поверхности катода, о чем свидетельствует повышенная поляризация в момент включения тока (рис. 4).

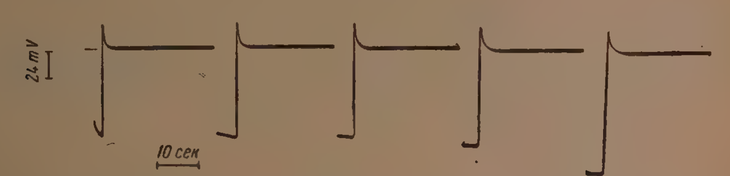


Рис. 4. Кривая пассивирования никелевого катода, полученная в стандартном растворе с добавкой тиомочевины (0,15 г/л) при плотности тока $i = 2$ А/дм²

Связь понижения блеска при перерыве тока с пассивированием поверхности катода также подтверждается кривыми, снятыми в стандартном растворе с добавкой, например, дисульфонафталиновой кислоты. Перерыв тока не вызывает понижения блеска, так же как в растворе без добавки. Соответствующая кривая пассивирования (рис. 5) показывает отсутствие повышенного значения поляризации в момент включения тока.

Уменьшение блеска в процессе осаждения никеля наблюдается также в том случае, если катод подвергнут кратковременной анодной поляризации. Кратковременная анодная поляризация вызывает резкое ухудшение сцепляемости и даже отслаивание слоев никеля, осажденных после анодной поляризации, что является следствием пассивирования катодной поверхности.

Однако при снятии кривых пассивирования повышения поляризации при включении тока после кратковременной анодной поляризации обнаружено не было. Наоборот, наблюдался медленный подъем поляризации,

что может быть результатом постепенного восстановления окисной пленки выделяющимся на катоде водородом.

Вышеописанным методом было изучено изменение блеска в процессе электролиза при различных плотностях тока. Полученные результаты



Рис. 5. Кривая пассивирования никелевого катода, полученная в стандартном растворе с добавкой дисульфонафталиновой кислоты (4 г/л) при плотности тока $i = 2$ А/дм²

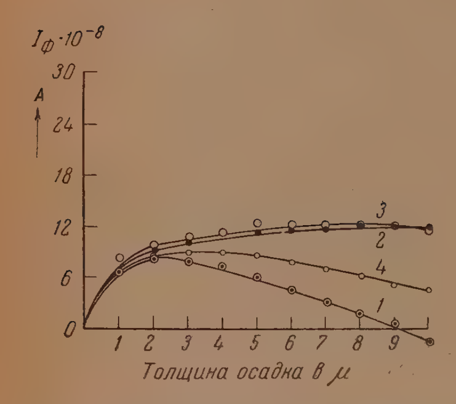


Рис. 6. Изменение блеска никелевого катода в зависимости от толщины осадка в стандартном растворе при различных плотностях тока. Кривая *1* — при 0,3 А/дм²; кривая *2* — при 1,0 А/дм²; кривая *3* — при 1,5 А/дм²; кривая *4* — при 2,0 А/дм²

Рис. 7. Изменение блеска никелевого катода в зависимости от плотности тока. Кривая *1* — в стандартном растворе и кривая *2* — в растворе с добавкой дисульфонафталиновой кислоты

представлены на рис. 6. Из приведенных кривых видно, что при низких (0,3 А/дм²) и высоких плотностях тока (2 А/дм² и выше) кривая изменения блеска с толщиной осадка проходит через максимум. В интервале плотностей тока 1—1,5 А/дм² наблюдается повышение блеска до толщины осадка 3—4 μ, а в дальнейшем блеск практически не меняется с толщиной осадка. По абсолютному значению блеск осадка никеля, получающегося при этих плотностях тока, значительно выше, чем при 0,3 или 2 А/дм². На рис. 7 представлено изменение блеска в зависимости от плотности тока при толщине осадка никеля 10 μ. Из графика видно, что кривая проходит через максимум, находящийся в области плотностей тока 1—1,5 А/дм².

Было изучено влияние некоторых добавок поверхностно-активных веществ на изменение блеска с толщиной осадка. Было обнаружено, что тиомочевина и дисульфонафталиновая кислота резко повышают блеск никелевых осадков по сравнению с растворами без добавок при плотностях тока 2 А/дм² (рис. 8). Как видно из рис. 8, до толщины осадка 7 μ блеск непрерывно повышается, а в дальнейшем блеск с толщиной покрытия практически не меняется (опыты проводились до толщины осадка 40 μ). При исследовании влияния добавки α-нафтола (кривая *4*) обнаружено, что при плотности тока 2 А/дм² блеск осадка до толщины осадка 4 μ по

сравнению с осадком, получающимся из раствора без добавок, не меняется. При дальнейшем увеличении толщины блеск осадка резко падает.

Влияние дисульфонафталиновой кислоты на блеск никелевых осадков было обстоятельно изучено Н. Т. Кудрявцевым [1].

Нами было изучено влияние дисульфонафталиновой кислоты на блеск никелевых осадков в зависимости от толщины при различных плотностях тока (рис. 9). При сравнении рис. 6 и 9 видно, что в присутствии добавки

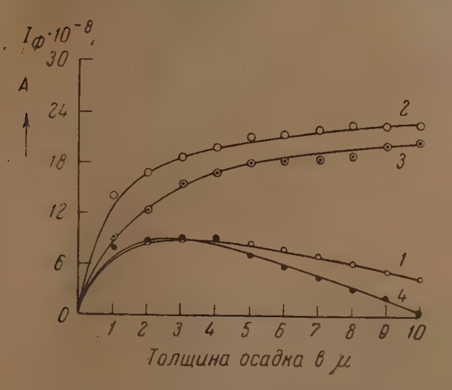


Рис. 8. Изменение блеска никелевого катода в зависимости от толщины осадка при плотности тока $i = 2$ А/дм². 1 — в стандартном растворе, 2 — с добавкой тиомочевины, 3 — с добавкой дисульфонафталиновой кислоты и 4 — с добавкой нафтола

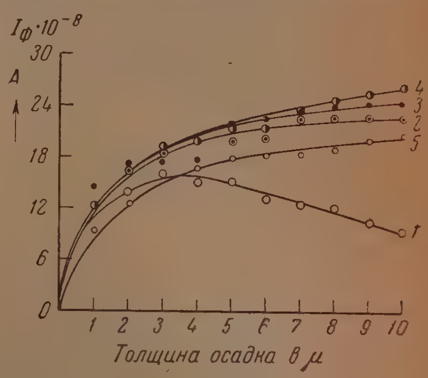


Рис. 9. Изменение блеска никелевого катода в зависимости от толщины осадка в растворе с добавкой дисульфонафталиновой кислоты (4 г/л) при различных плотностях тока; кривая 1 — при 0,3 А/дм², кривая 2 — при 1,0 А/дм², кривая 3 — при 1,5 А/дм², кривая 4 — при 2,0 А/дм²

дисульфонафталиновой кислоты блеск никелевого осадка при плотностях тока 0,6—2 А/дм² продолжает увеличиваться почти до 10 μ, в то время как блеск осадков в электролите без добавок достигает максимального значения при толщине 3—4 μ. При низких же плотностях тока (0,3 А/дм²) ухудшение блеска с толщиной происходит не так резко, как в растворе без добавок. На рис. 7 представлена кривая изменения блеска осадков, полученных в присутствии дисульфонафталиновой кислоты, в зависимости от плотности тока при толщине осадка 10 μ. Из рис. 7 видно, что до плотности тока 0,6 А/дм² происходит резкое увеличение блеска, а начиная с 1 А/дм², до 4 А/дм² блеск практически не меняется. Таким образом видно, что введение добавки дисульфонафталиновой кислоты позволяет значительно увеличить блеск получаемых осадков никеля и значительно расширить интервал плотностей тока, при которых получаются блестящие осадки.

Для сопоставления полученных данных по изменению блеска никелевых осадков в зависимости от плотности тока и от присутствия поверхностно-активных веществ с микроструктурой осадков был сделан ряд соответствующих снимков * при помощи электронного микроскопа. На рис. 10—12 представлены электрономикроскопические снимки поверхности осадков, полученных в стандартной никелевой ванне при плотности тока соответственно 0,3, 1,5 и 3,5 А/дм², а на рис. 13 — снимок осадка, полученного в стандартной ванне с добавкой дисульфонафталиновой кислоты (4 г/л) при плотности тока 1,5 А/дм². Толщина осадков составляет 40 μ.

Как видно из приведенных снимков, микроструктура никелевых осадков, полученных при различных плотностях тока, различная. При высо-

---

* Выражаем благодарность А. Б. Шехтер и И. И. Третьякову за снятие микроструктурных осадков.

ких плотностях тока видно сильное разветвление поверхности, получающиеся кристаллы имеют угловатую форму: естественно, такая поверхность будет сильно шероховатой. При низких плотностях тока получаемый осадок неравномерен по размеру кристаллов, что тоже является причиной большей шероховатости по сравнению, например, с осадком, полученным при оптимальной плотности тока (1,5 А/дм²), где кристаллы хотя и достаточно крупные, но одинаковы по величине и достаточно сглажены. Структура же осадка, полученного в присутствии блескообразующей добавки, отличается меньшим и более постоянным размером зерна.

Обсуждение результатов

Из кривых, приведенных на рис. 2 и 3, вытекает, что состояние поверхности электрода существенно влияет на характер осадка и блеск.

Падение блеска при перерыве тока указывает на увеличение шероховатости поверхности электрода вследствие неравномерного осаждения металла из-за пассивирования поверхности электрода во время перерыва тока. Как уже указывалось, факт пассивирования поверхности подтверждается наличием скачка потенциала при включении тока после перерыва. При пассивировании поверхности электрода выделение металла при низких плотностях тока происходит на небольших участках электрода. Эти отдельные растущие участки электрода, разрастаясь, закрывают всю поверхность. На это указывает падение потенциала электрода со временем электролиза до установления постоянного значения, соответствующего восстановлению растущей поверхности и плотности тока до первоначальной величины. Шероховатость поверхности сглаживается, и блеск восстанавливается до прежнего значения.

Наблюдаемое на кривых рис. 2, 3 резкое увеличение блеска со временем в начале электролиза имеет условное значение, поскольку в зависимости от соотношения интенсивностей вторичного излучения первоначальной подкладки и осаждаемого металла скорость изменения блеска со временем может быть самой различной. В связи с этим целесообразно разделить кривую изменения блеска со временем на два участка. Первый участок отражает изменение блеска сравнительно тонких слоев металла, блеск при этом в значительной степени определяется состоянием поверхности подкладки и ее структурой. Второй участок отражает изменение блеска осаждаемого металла в зависимости от его структуры, которая определяется условиями осаждения.

Из приведенных на рис. 6 кривых видно, что при всех плотностях тока первый участок представляет восходящую кривую. Это обусловлено тем, что осаждение металла производится на полированной поверхности железного электрода, осадок никеля в тонких слоях получается блестящим, а поскольку коэффициент отражения никеля больше, чем коэффициент отражения железа, то блеск возрастает.

Из этих же кривых можно сказать, что влияние подкладки на структуру осадка и его качество при стандартном способе подготовки катода перестает сказываться при толщине осадка порядка 30 000 Å.

Как видно из приведенных кривых, характер изменения блеска с толщиной на втором участке неодинаков при различных плотностях тока. При низкой плотности тока блеск падает с толщиной осадка. Как показывают электрономикроскопические снимки, осадок по размеру зерен при низких плотностях тока довольно неравномерен, можно видеть как мелкие, так и крупные кристаллы. В результате образования неодинаковых по размеру кристаллов поверхность осадка становится шероховатой, чем и обусловлено наблюдаемое низкое значение блеска. Как было указано в ряде работ, для нормального роста кристаллов требуется определенная оптимальная плотность тока. Очевидно, при низких плотностях тока этого оптимального значения нельзя достичь для всех кристаллов, и

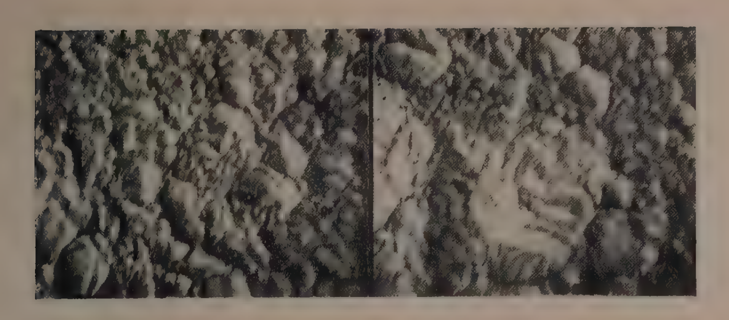


Рис. 10. Электрономикроскопический снимок поверхности никелевого осадка, полученного в стандартной ванне при плотности тока $i = 0,3$ А/дм². Толщина осадка 40 μ. Увеличение 7000

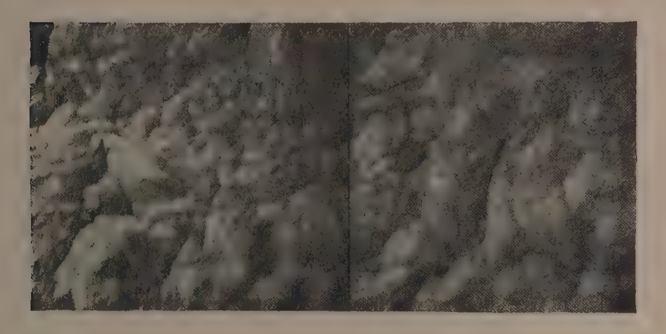


Рис. 11. Электрономикроскопический снимок поверхности никелевого осадка, полученного в стандартной ванне при плотности тока $i = 1,5$ А/дм². Толщина осадка 40 μ. Увеличение 7000

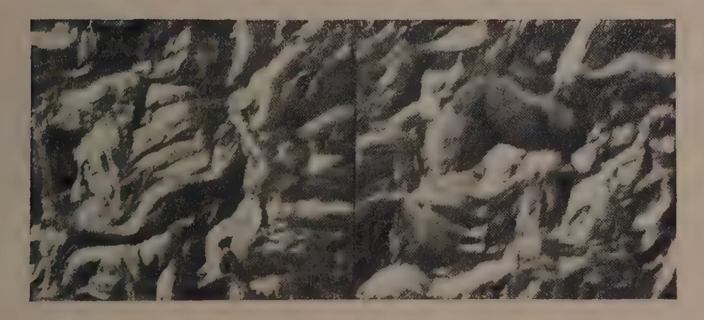


Рис. 12. Электрономикроскопический снимок поверхности никелевого осадка, полученного в стандартной ванне при плотности тока $i = 3,5$ А/дм². Толщина осадка 40 μ. Увеличение 7000

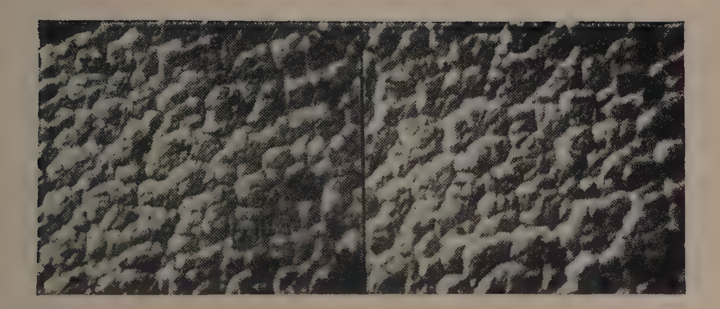


Рис. 13. Электрономикроскопический снимок поверхности никелевого осадка, полученного в растворе с добавкой дисульфонафталиновой кислоты при плотности тока $i = 1{,}5$ А/дм^2

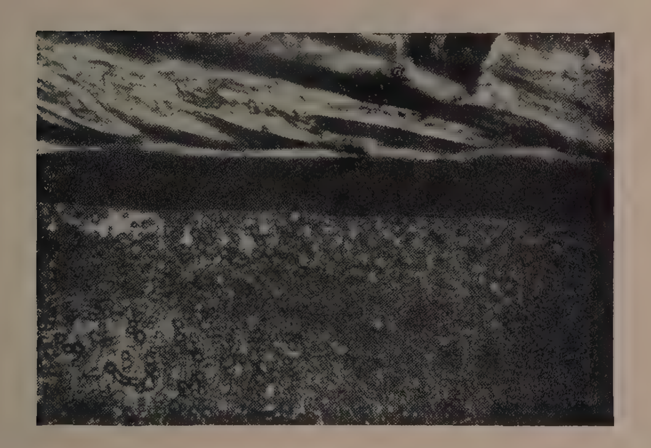


Рис. 14. Снимок микрошлифа никелевого осадка, полученного в растворе с добавкой дисульфонафталиновой кислоты (4 г/л) при плотности тока $i = 2$ А/дм^2. Увеличение 650

нормально растет лишь часть кристаллов, для которых случайное преимущество дало возможность достичь этого оптимального значения. Другие же кристаллы не имеют возможности нормально расти и быстро «отмирают».

При плотности тока 1,0—1,5 А/дм², как видно из рис. 11, осадок очень равномерен по величине кристаллов. Этим объясняется больший блеск осадка по сравнению с низкой плотностью тока.

При высоких же плотностях тока оптимальная плотность тока достигается лишь при увеличении растущей поверхности электрода [2], что приводит к возрастанию шероховатости и понижению блеска. Действительно, на рис. 12 видно, что осадок при высоких плотностях тока имеет более шероховатую поверхность.

Из электрономикроскопических снимков видно, что в присутствии добавок поверхностно-активных веществ осадок получается более мелкокристаллическим и равномерным. Увеличение блеска осадка связано с уменьшением величины кристаллов до размеров, меньших длины волны падающего света, поэтому отражение света происходит преимущественно зеркально.

В литературе имеются указания, что блеск осадков связан с ориентацией кристаллов в определенном направлении, в результате чего уменьшается рассеяние света. Для проверки этого предположения были изготовлены микрошлифы блестящего осадка никеля. Однако преимущественной ориентации кристаллов обнаружено не было (рис. 14). К аналогичным выводам пришел Н. Т. Кудрявцев при снятии электронограмм блестящего осадка никеля.

Выводы

1. Применен новый метод исследования блеска в процессе электролиза.
2. Обнаружено явление ухудшения блеска осаждаемого металла в связи с пассивированием поверхности электрода.
3. Установлено, что в присутствии добавки тиомочевины и дисульфонафталиновой кислоты происходит резкое увеличение блеска никелевых осадков, причем расширяется интервал плотностей тока, при которых получаются блестящие осадки.

Академии Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
28.IX.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Т. Кудрявцев и Б. В. Эршлер, ДАН, 72, 363, 1950.
2. А. Т. Ваграмян. Электроосаждение металлов. Изд-во АН СССР, 1951.

СТРУКТУРА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ГИДРАТАЦИЯ ИОНОВ

А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов

Для понимания природы водных растворов электролитов, в особенности явления гидратации, необходимо знание структуры растворов и, в частности, координационных чисел ионов, как средних чисел ближайших к ионам молекул воды Термохимия позволяет по-новому подойти к этой важной проблеме.

Вместе с тем, гидратация ионов несомненно связана с коэффициентами активности как растворенного электролита, так и воды. Особого внимания заслуживает вопрос об активности воды как растворителя и о связи термодинамической активности растворителя с гидратацией ионов, а следовательно, и с зарядами и радиусами растворенных ионов. Настоящая работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию поставленных выше вопросов.

Определение координационных чисел ионов в растворе термохимическим методом

Термохимический метод нахождения координационных чисел ионов опирается на экспериментальные определения наклонов кривых зависимости интегральных теплот растворения солей в водных растворах HCl от концентрации HCl, а именно $-\frac{\Delta L}{\Delta m}$, где m — концентрация кислоты в молях на 50 молей воды; эта величина будет для краткости обозначаться β. Нетрудно показать, что она пропорциональна разности двух величин, а именно:

$$\beta = K\left(\frac{n_{\text{к}}}{r_{\text{к}} + 1{,}38} - \frac{n_{\text{а}}}{r_{\text{а}} + 1{,}38}\right), \qquad (1)$$

где K — фактор пропорциональности, находимый из опытов и равный $1{,}17 \cdot 10^3$, $n_{\text{к}}$ и $n_{\text{а}}$ — координационные числа катиона и аниона, $r_{\text{к}}$ и $r_{\text{а}}$ — их кристаллохимические радиусы, 1,38 — радиус молекулы воды (в Å). Из сопоставления опытных величин β для хлоридов следует, что $n_{Li^+} = 3{,}8$. Зная это, можно находить координационные числа других ионов, определяя теплоты растворения и пользуясь вышеприведенным уравнением*.

Измерения интегральных теплот растворения сульфатов в водных растворах HCl. Поскольку мы располагали достаточным числом экспериментальных данных по хлоридам, мы обратились к исследованию неизученных ранее интегральных теплот растворения сульфатов Li, K, Mg и Be в водных растворах HCl, пользуясь описанной нами ранее методикой [1].

* Термохимическому методу определения координационных чисел ионов в водных растворах, а также его применению к хлоридам щелочных и щелочноземельных элементов посвящены работы О. Я. Самойлова (ДАН, 81, 641, 1951; Изв. АН СССР, ОХН № 3, 398, 1952).

Точность отдельных измерений — около 1%, за исключением опытов с $BeSO_4$, где из-за медленности растворения главный период доходил до 15 мин. и поправка на радиацию достигала 7—13% наблюдаемых подъемов температуры. Навески солей для опытов брались такими, что результативные концентрации $BeSO_4$, $MgSO_4$, Li_2SO_4 и K_2SO_4 составляли, соответственно, 0,01, 0,03, 0,05 и 0,06 молей соли на 50 молей воды. Сульфаты Be, Li и K использовались в безводной форме. Химически чистый кристаллогидрат $BeSO_4$ сушился при 150° в шкафу и при 390° в печи до постоянного веса, анализ на сульфат дал 99,02% $BeSO_4$. Гептагидрат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ готовился выдерживанием химически чистой, перекристаллизованной соли в эксикаторе над 35% H_2SO_4 при 15—20° до постоянного веса. Химически чистый сульфат лития обезвоживался при температуре 800°, сульфат калия сушился до постоянного веса

Результаты опытов даны в табл. 1, где m — концентрация HCl, а L выражено в ккал на г-экв. растворяемой соли, и представлены графически на рис. 1, где кривые смещены по оси ординат с сохранением постоянного масштаба. В области малых концентраций наблюдается резкое увеличение эндотермичности растворения (увеличение отрицательных и уменьшение положительных тепловых эффектов), характерное для сульфатов; при концентрациях же, бо́льших $m = 1$, достигается приблизительно линейное изменение теплот растворения с концентрацией*.

Таблица 1

Интегральные теплоты растворения (L) сульфатов в водных растворах HCl при 25

Растворяемая соль	m	L	Растворяемая соль	m	L
$BeSO_4$	0,84	+6,96	Li_2SO_4	0,00	+3,34
	1,18	+6,93		0,40	+1,07
	1,73	+6,60		0,82	+0,82
	2,42	+6,25		1,68	+0,57
	2,93	+6,23		2,38	+0,39
	3,51	+5,72		3,45	+0,10
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,00	—1,82	K_2SO_4	0,00	—3,01
	0,41	—4,06		0,32	—5,23
	0,83	—4,33		0,83	—5,34
	1,69	—4,57		1,68	—5,19
	2,40	—4,74		2,38	—5,06
	3,40	—4,94		3,46	—4,88

Наблюдаемое резкое увеличение эндотермичности растворения связано, главным образом, с равновесием, устанавливающимся при растворении сульфатов в кислой среде: $SO_4^{--} + H^+ \rightleftarrows HSO_4^-$. Действительно, по мере увеличения концентрации кислоты в растворителе, это равновесие смещается вправо, и при $m \approx 1$, в соответствии со значением константы равновесия, образование HSO_4^- протекает почти нацело [3], и, следовательно, к теплоте растворения соли прибавится теплота реакции $SO_4^{--} + H^+ = HSO_4^{-}$, равная [4, 5] от —2,2 до —5,2 ккал.

Увеличение эндотермичности растворения составляет приблизительно 4,6 для Li_2SO_4 и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и 5,0 ккал на моль для K_2SO_4, что может быть найдено при помощи продолжения линейной зависимости L для сульфатов от концентрации HCl до $m = 0$. С приводимым объяснением

* Найденная косвенным путем [2] теплота растворения $BeSO_4$ в воде равна 18,5 ккал/моль, так что увеличение эндотермичности растворения в случае $BeSO_4$ также имеет место.

согласуется вид кривой зависимости дифференциальных теплот растворения H_2SO_4 от концентрации, при 18°, построенной (рис. 2) по сводке Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинского с сотр. [6]. Здесь, в области малых концентраций увеличение эндотермичности составляет приблизительно 4,4 ккал на моль.

Установление координационных чисел ионов в растворах. Для установления координационных чисел ионов по экспериментальным результатам для сульфатов следует обратиться к близким к линейному ходу участкам кривых в области концентраций $m > 1$. Разумеется, и в этой области концентраций может, до некоторой степени, сказываться равновесие реакции образования бисульфат-иона и серной кислоты из ионов сульфата и водорода. Но это осложнение может быть элиминировано использованием разности значений наклонов кривых для различных сульфатов.

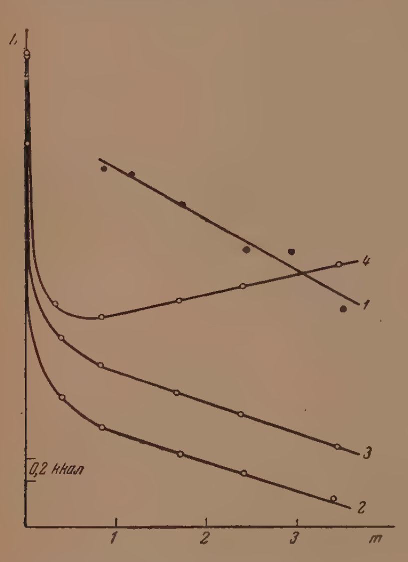


Рис. 1. Интегральные теплоты растворения в водных растворах HCl: $BeSO_4$ (*1*), $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ (*2*), Li_2SO_4 (*3*) и K_2SO_4 (*4*)

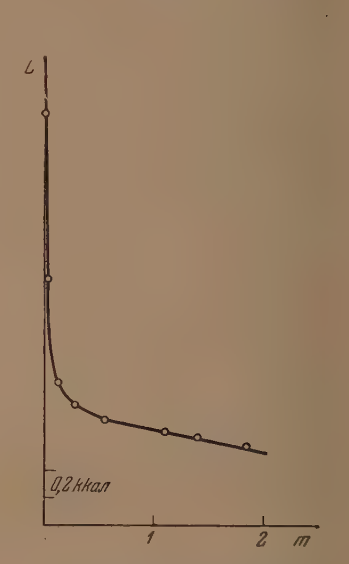


Рис. 2. Дифференциальные теплоты растворения H_2SO_4

Наклоны приблизительно прямолинейных участков кривых характеризуются значениями $\beta' = \frac{\beta}{2}$ (в случае 1—2 и 2—2-электролитов L берется на г-экв), причем β находятся из экспериментальных данных по методу наименьших квадратов.

Используя разность β' для сульфатов Be^{2+} и Li^+ и приведенное ранее значение n_{Li^+} для подстановки в уравнение (1), находим координационное число Be^{2+} равным 3,3. Если бы, исходя из равенства ионных радиусов Li^+ и Mg^{2+} и близости соответствующих значений β', принять $n_{Li^+} = n_{Mg^{2+}} = 6$, то координационное число Be^{2+} оказалось бы равным 5,2, тогда как даже при известной деформации вокруг этого иона, обладающего радиусом 0,34 Å, может быть уложено только 4 молекулы H_2O. Это согласуется с приводимым нами значением $n_{Li^+} = 3{,}8$ и, следовательно, косвенно подтверждает нижеприводимую систему значений координационных чисел ионов в водных растворах. Заметим, что координационное число иона SO_4^{2-} нами не определялось; нами рассматриваются только одноатомные ионы.

Применение термохимического метода определения координационных чисел ионов в водных растворах, как средних чисел молекул воды, составляющих непосредственное окружение ионов, приводит к результатам, сведенным в табл. 2.

Таблица 2

Координационные числа ионов в водных растворах (*n*) при 25°

Ион	Li^+	Na^+	K^+	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Cl^-	Br^-	J^-
n	3,8	3,7	3,8	3,3	3,8	4,0	4,4	4,8	4,4	4,8	5,3

Эти результаты позволяют сделать ряд выводов, существенных для понимания природы электролитов. Структура гидратированных ионов меняется с концентрацией растворов. Только для насыщенного концентрированного раствора, т. е. находящегося в равновесии с твердой солью, сохраняется строение, соответствующее кристаллогидрату, и ионы сохраняют то «жесткое» координационное число, которое им свойственно и в кристаллической решетке. Здесь молекулы воды располагаются среди «кристаллогидратоподобных» ионов соли. По мере разбавления раствора, уменьшения концентрации соли, доминирующая роль влияния катионов и анионов на структуру раствора электролита падает, и все сильнее проявляется определяющее влияние квази-кристаллической структуры воды, достигающее наибольшего значения для разбавленных систем. Структуры концентрированных и разбавленных растворов отличаются между собою. Первая существенно зависит от строения твердой солевой фазы, в ней имеется максимальное нарушение квази-кристаллической структуры воды; в этом смысле можно сказать, что жидкая фаза здесь в наибольшей степени сохраняет сходство с равновесной с нею твердой фазой. Вторая, во всех основных чертах, определяется структурой, находящейся в подавляющем избытке чистой воды. Область умеренных концентраций,— возможно, небольшая,— соответствует переходному состоянию, в котором структура раствора может носить эвтектический характер.

Из табл. 2 видно, что в разбавленных растворах координационные числа ионов близки к координационному числу молекул воды (4, 6 при 25°). Окружение ионов молекулами растворителя определяется, следовательно, тетраэдрической структурой воды. Ионы как бы замещают молекулы воды в квази-кристаллической структуре последней. Этот результат термохимического исследования полностью поддерживается рентгенографическими исследованиями водных растворов LiCl, LiBr и RbBr, выполненными Беком [7]. При этом речь идет не о простой замене молекулы воды в структуре на катион или анион. Динамический характер равновесного процесса замещения сказывается на том, что координационные числа ионов не просто равны координационным числам молекул воды, а лишь приближаются к ним. Трансляционное движение ионов в структуре воды приводит к гидратации как к усредненному окружению ионов частицами растворителя, поэтому и координационные числа ионов не целочисленны. Взаимодействие ионов с водной структурой сказывается и на том, что ионы переориентируют ближайшие молекулы воды. Гидратацию следует рассматривать не только как связывание ионами какого-то числа молекул воды в результате несомненно имеющего место взаимодействия ион—диполь, но и как воздействие ионов на тепловое движение молекул воды. Действительно, некоторые ионы, как, например, Ca^{++}, Li^+, Na^+, увеличивают отрицательный потенциал ближайших к ним молекул H_2O и соответственно ослабляют их трансляционное движение. Напротив, такие

ионы, как K^+ и Cl^-, уменьшают отрицательный потенциал ближайших к ним частиц воды, и последние около них становятся подвижнее, чем в чистой воде (отрицательная гидратация). Таким образом, развиваемые нами на основе данных термохимии представления о строении растворов электролитов и о природе гидратации ионов расширяют и углубляют идеи Д. И. Менделеева о взаимодействии растворенного тела и растворителя в согласии с ранее высказанными нами теорией теплоемкости водных ионов как эффекта, имеющего место при трансляционном движении ионов в структуре жидкой воды [8], и представлением об отрицательной гидратации, поддерживаемым рассмотрением диффузии, выполненным Ватари [9].

Активность воды в растворах

Вхождение ионов в структуру воды связано с изменением активности. Характер этого изменения может быть обсужден как в свете термодинамических, так и в свете электростатических представлений.

Термодинамика влияния ионов на активность воды. Нижеследующий простой вывод позволяет установить, каким образом ионы, действуя на отрицательный потенциал молекул воды и на их трансляционное движение, изменяют коэффициент активности воды в растворах. Пусть μ_0 и μ_1 — химические потенциалы чистой воды и воды в растворе некоторой молальной концентрации M, а μ^i_1 — воды в идеальном растворе той же концентрации. Обозначим активность воды в растворе через a_1, мольную долю воды $\frac{55,508}{55,508 + M\nu} = X_1$, где ν — число г-ионов соответствующее молю электролита. Тогда

$$\mu_1 - \mu_0 = RT \ln a_1,$$

$$\mu_1^i - \mu_0 = RT \ln X_1,$$

откуда

$$\mu_1 - \mu_1^i = RT \ln \frac{a_1}{X_1} = RT \ln \gamma_1, \tag{2}$$

Рис. 3. Коэффициенты активности воды в растворах электролитов

где $\gamma_1 = \frac{a_1}{X_1}$ — коэффициент активности воды в растворе. Отсюда следует, что при истинной гидратации, т. е. при увеличении отрицательного потенциала воды, когда $\mu_1 < \mu^i_1$ должно соблюдаться неравенство $\gamma_1 < 1$,

в случае же отрицательной гидратации, когда $\mu_1 > \mu_1$ коэффициент активности должен быть больше единицы $\gamma_1 > 1$.

Покажем, что это действительно имеет место. Нами были вычислены, по имеющимся литературным данным [10], коэффициенты активности воды в растворах ряда электролитов (хлориды элементов 1-й и 2-й групп). Здесь приводятся результаты расчетов (табл. 3—5), поскольку они могут представлять интерес для решения ряда физико-химических вопросов. Зависимость γ_1 от концентрации раствора M приведена на рис. 3 и 4. Изменения коэффициента активности воды отражают результирующее действие катиона и аниона.

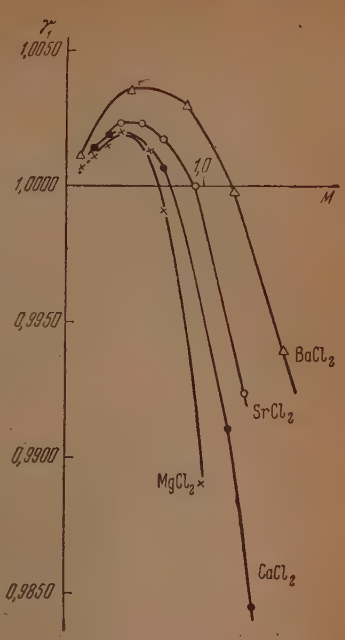


Рис. 4. Коэффициенты активности воды в растворах электролитов

Из рис 3 и 4 видно, что при переходе от гидратирующихся катионов к катионам с отрицательной гидратацией (по мере уменьшения теплоты гидратации катиона) максимумы кривых смещаются в сторону бо́льших M, причем растут их ординаты. В то время как коэффициенты активности воды в растворах электролитов с гидратирующимися катионами меньше 1, коэффициенты активности воды, в случае катионов с отрицательной гидратацией (K^+, Rb^+, Cs^+), в значительной области концентраций, больше единицы. Таким образом, оправдывается установленное нами (2) положение о характере зависимости коэффициента активности воды от гидратации ионов электролита.

Таблица 3

Коэффициенты активности воды в водных растворах хлористого калия при 25°

M	a_1	X_1	γ_1
0,1	0,9967	0,9964	1,0002
0,2	0,9934	0,9928	1,0006
0,3	0,9902	0,9893	1,0009
0,5	0,9839	0,9823	1,0015
1,0	0,9680	0,9652	1,0028
1,5	0,9524	0,9487	1,0037
2,0	0,9363	0,9328	1,0037
3,0	0,9035	0,9024	1,0011
4,0	0,8698	0,8740	0,9951

Электростатика влияния ионов на активность воды. Для осуществления электростатического подхода к обсуждаемому явлению прежде всего необходимо избрать для рассмотрения какую-либо величину, хотя бы в известной мере характеризующую собою каждую из кривых зависимости коэффициента активности от концентрации раствора. В качестве такой величины может быть выбрана концентрация раствора, отвечающая точке пересечения кривой коэффициента активности воды с осью $\gamma_1 = 1$. Ее физический смысл состоит в том, что

Таблица 4

Коэффициенты активности воды в растворах хлоридов лития, натрия, рубидия и цезия

M	a_1	X_1	γ_1	M	a_1	X_1	γ_1
	LiCl				RbCl		
0,1342	0,9954	0,9952	1,0002	0,4226	0,9864	0,9850	1,0014
0,3149	0,9893	0,9888	1,0005	0,5059	0,9837	0,9821	1,0016
0,4736	0,9836	0,9832	1,0005	1,088	0,9656	0,9623	1,0034
0,7063	0,9750	0,9752	0,9998	1,276	0,9598	0,9560	1,0040
0,8978	0,9680	0,9686	0,9993	1,577	0,9506	0,9462	1,0047
1,227	0,9548	0,9577	0,9970	1,987	0,9380	0,9332	1,0051
1,621	0,9380	0,9448	0,9928	2,420	0,9242	0,9198	1,0048
1,939	0,9236	0,9347	0,9881	3,013	0,9050	0,9021	1,0032
				3,716	0,8827	0,8819	1,0009
				4,162	0,8695	0,8696	0,9999
	NaCl				CsCl		
0,1380	0,9954	0,9950	1,0004				
0,4284	0,9859	0,9848	1,0011	0,3486	0,9890	0,9876	1,0014
0,5820	0,9809	0,9794	1,0014	0,6039	0,9811	0,9787	1,0025
0,7425	0,9755	0,9739	1,0016	1,017	0,9689	0,9646	1,0044
0,9078	0,9699	0,9683	1,0017	1,792	0,9458	0,9393	1,0070
1,256	0,9582	0,9567	1,0015	2,005	0,9397	0,9326	1,0076
1,440	0,9518	0,9507	1,0011	2,312	0,9304	0,9231	1,0078
1,629	0,9450	0,9446	1,0005	2,835	0,9144	0,9073	1,0078
2,024	0,9307	0,9320	0,9986	4,088	0,8750	0,8716	1,0039
2,437	0,9152	0,9193	0,9956	4,228	0,8705	0,8678	1,0031
2,864	0,8986	0,9065	0,9913	4,416	0,8647	0,8627	1,0023

Таблица 5

Коэффициенты активности воды в водных растворах хлоридов магния, кальция, стронция и бария при 25°

M	a_1	X_1	γ_1	M	a_1	X_1	γ_1
	$MgCl_2$				$SrCl_2$		
0,1	0,9954	0,9946	1,0007	0,1195	0,9946	0,9936	1,0010
0,2	0,9906	0,9893	1,0011	0,3942	0,9814	0,9791	1,0023
0,3	0,9856	0,9840	1,0015	0,5501	0,9734	0,9711	1,0023
0,4	0,9809	0,9788	1,0020	0,7120	0,9646	0,9629	1,0017
0,6	0,9699	0,9686	1,0013	0,9452	0,9508	0,9514	0,9994
0,7	0,9627	0,9635	0,9991	1,317	0,9264	0,9336	0,9923
1,0	0,9419	0,9524	0,9890				
1,2	0,9261	0,9391	0,9862				
	$CaCl_2$				$BaCl_2$		
0,1	0,9954	0,9946	1,0008	0,0102	0,9998	0,9994	1,0003
0,2	0,9907	0,9893	1,0014	0,0950	0,9961	0,9949	1,0011
0,3	0,9859	0,9840	1,0019	0,1909	0,9915	0,9898	1,0017
0,5	0,9755	0,9737	1,0019	0,4723	0,9787	0,9751	1,0036
0,7	0,9642	0,9635	1,0007	0,8746	0,9577	0,9549	1,0030
1,0	0,9450	0,9524	0,9923	1,232	0,9375	0,9376	0,9998
1,2	0,9307	0,9391	0,9911	1,600	0,9148	0,9204	0,9939
1,4	0,9152	0,9296	0,9845				

в этом пункте различные влияния на молекулы воды компенсируются, благодаря чему активность делается равной концентрации.

Можно было бы назвать такую точку «изоактивной точкой» в том смысле, что она отвечает раствору электролита с коэффициентом активности воды, равным коэффициенту активности чистой воды. Для каждого из изучаемых нами растворов изоактивная точка, характеризующая собою соответствующую кривую, может быть найдена графически. В табл. 6 сведены их величины. Так как мы имеем дело с электролитами, обладающими одним и тем же анионом, последовательность изменения определяется, преимущественно, катионом. Радиусы катионов в Å приведены по Гольдшмидту.

Изоактивные точки могут быть непосредственно сравниваемы с физико-химическими характеристиками катионов. Явная связь изоактивных точек с зарядом и радиусом побуждает искать функцию, соединяющую все три величины общей для катионов зависимостью. Ни потенциал иона (обобщенный момент), ни другие характеристики не обнаруживают линейной связи с изоактивными точками. Напротив, удовлетворительный результат получается при использовании $\frac{e}{r^2}$, т. е. поляризующей силы иона, оказываемой им на диполь воды.

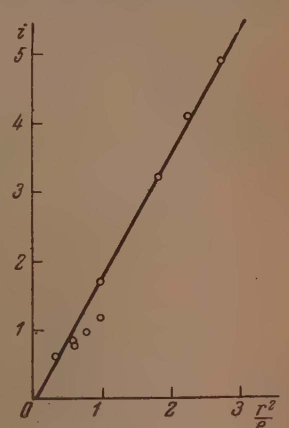


Рис. 5. Концентрации, соответствующие изоактивным точкам (i) в зависимости от обратной величины поляризующей силы катиона $\left(\frac{r^2}{e}\right)$

На рис. 5 в осях координат изоактивные точки (i) — обратная величина поляризующей силы катиона (т. е. $\frac{r^2}{e}$), все известные в настоящее время данные для различных ионов удовлетворительно подчиняются прямой пропорциональности:

$$i = K\frac{r^2}{e}, \tag{3}$$

Таблица 6

Изоактивные точки водных растворов хлоридов, размеры катионов и поляризующая сила катионов (при 25°)

Соль	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
Изоактивная точка	0,70	1,70	3,20	4,1	4,9	0,60	0,75	0,94	1,20
Катион	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
Ионный радиус в Å	0,78	0,98	1,33	1,49	1,65	0,78	1,06	1,27	1,43
Поляризующая сила	1,64	1,04	0,56	0,45	0,37	3,33	1,78	1,25	0,98

где K — наклон линии на рис. 5. Это приближенное соотношение дано лишь для последовательности изменения свойств в ряду катионов и не учитывает ни влияния анионов, ни других факторов. Однако оно позволяет придти к выводу, что с ростом поляризующей силы растворенных ионов уменьшается активность воды в растворе.

Вышеприведенные выводы, очевидно, применимые не только к воде, но и к любому другому полярному растворителю, опираются на значения кристаллохимических ионных радиусов, которые играют, следовательно,

определяющую роль в изменении активности воды. Добавим, что к аналогичным выводам применительно к активности растворенных ионов мы пришли [11] еще в 1942 г.

Выводы

1. В калориметре с изотермической оболочкой при 25° С измерены теплоты растворения Li_2SO_4, K_2SO_4, $BeSO_4$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в водных растворах HCl различной концентрации.

2. При помощи термохимического метода, основывающегося на исследовании наклонов кривых зависимости интегральных теплот растворения солей в водных растворах HCl от концентрации HCl, устанавливаются координационные числа ионов, как средние числа молекул воды, составляющих непосредственное окружение ионов, в разбавленном растворе. Из экспериментальных данных оказывается возможным вычислить координационные числа при 25° для следующих ионов:

Li^+ (3,8); Na^+(3,7); K^+(3,8); Be^{2+}(3,3); Mg^{2+}(3,8); Ca^{2+} (4,0); Sr^{2+} (4,4); Ba^{2+} (4,8); Cl^-(4,4); Br^-(4,8); J^-(5,3).

3. Структура гидратированных ионов меняется с концентрацией электролита. Только для концентрированного раствора сохраняется строение, соответствующее кристаллогидрату. По мере разбавления сильнее проявляется определяющее влияние квази-кристаллической структуры воды, и в разбавленных растворах координационные числа всех ионов приблизительно одинаковы и близки к координационному числу молекул чистой воды (4,6 при 25° С). Окружение ионов молекулами растворителя определяется, следовательно, тетраэдрической структурой воды. Ионы как бы «замещают» молекулы воды в квази-кристаллической структуре последней.

4. Представлены в таблицах данные по активности воды в растворах ряда хлоридов различных концентраций. Введено понятие об «изоактивных точках» как величинах, характерных для кривых изменения коэффициента активности с концентрацией и отвечающих концентрации электролита, при которой коэффициент активности воды в растворе равен коэффициенту активности чистой воды.

5. Термодинамическим путем показано, что при истинной гидратации, т. е. при увеличении отрицательного потенциала воды, коэффициент активности ее меньше единицы, а при отрицательной гидратации — больше единицы.

6. Рассмотрение электростатического влияния ионов на коэффициент активности воды показывает, что определяющим фактором являются кристаллохимические радиусы растворенных ионов электролита. Найдено, что коэффициент активности воды меняется в зависимости от поляризующего действия ионов и установлена приближенная пропорциональность между изоактивными точками и обратной величиной поляризующей силы $\left(\frac{r^2}{e}\right)$ растворенных ионов.

Академия Наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

Поступила
20. X. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 337, 1950.
2. G. Marchal, Journ. chim. phys., 22, 343, 1925.
3. T. F. Yong, L. A. Blatz, Chem. Rev., 44, 93, 1949.
4. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5 Aufl., 1578.
5. W. J. Hamer, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 860, 1934.
6. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Е. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, Л. Г. Ченцова и Б. И. Анваер, Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, 1949.
7. J. Beck, Phys. Z., 40, 747, 1939.
8. А. Ф. Капустинский, Журн. общ. химии, 12, 1336, 1942.
9. О. Я. Самойлов, ДАН СССР, 77, 633, 1951. T. Watari, Journ. Electrochem. Soc., Japan, 17, 252, 1949; C. A. 44, 5189e, 1950.
10. R. A. Robinson, D. A. Sinclair, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 1830, 1934. R. A. Robinson, Trans. Farad. Soc., 36, 735, 1940. R. H. Stockes Trans. Farad. Soc., 41, 637, 642, 1945.
11. А. Ф. Капустинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 229, 1942.

ДИСКУССИЯ

ЕЩЕ РАЗ К ТЕОРИИ ПОЛИМОРФИЗМА [1]

М. П. Мохнаткин

За последнее время в связи с некоторыми вопросами в научной литературе уделяется большое внимание явлению полиморфизма [2—4].

Следует заметить, что в ряде работ [5, 6], выполненных под руководством С. С. Уразовского, выдвигается новая концепция, согласно которой «Кристаллический полиморфизм... (есть) следствие (выражение) более общего явления молекулярной полиморфии», лежащей, якобы, в основе всякого фазового перехода и составляющей молекулярный механизм фазовых переходов второго рода.

«Изменение симметрии фаз» при этом понимается как «изменение молекулярных конфигураций вплоть до химических превращений», которые, как и другие молекулярно-полимофные превращения», еще в большей мере должны служить источником особенностей в температурной зависимости некоторых физических свойств» (например, теплоемкости и др.). Явление молекулярной полиморфии определяется [6] как «существование... таких структурных разновидностей частиц — молекулярных модификаций одного и того же вещества, которые выходят за рамки изомерии, таутомерии и тому подобных явлений, служащих источником фактически новых веществ».

«Энергетически эти молекулярные модификации должны быть разделены меньшим потенциальным барьером»... «Эти молекулярные модификации становятся носителями полиморфных разнообразий, реализующихся при кристаллизации».

«Как внутренне скомпенсированные образования, стабилизованные межмолекулярным взаимодействием, различные молекулярно-полиморфные модификации должны быть энергетически эквивалентными или весьма близкими, т. е. представлять собою различные способы существования одной и той же термодинамически почти тождественной системы» (т. е. равновероятны).

Следует отметить, что приведенное определение молекулярной полиморфии весьма напоминает разоблаченную лженаучную «теорию» резонанса, поэтому читатель должен более критически подойти к разбору основных положений концепции как в целом, так и по отдельным ее звеньям.

Ниже будут изложены замечания по одному из таких звеньев новой концепции.

В работе [5] «Особенности смещения химического равновесия как источник аномалий температурной зависимости физических свойств» С. С. Уразовский и А. А. Воронов пытаются доказать, что химический процесс в отношении неравномерного изменения физических свойств (скачки теплоемкости) является одним из главных звеньев в ряду «молекулярно-структурных превращений — молекулярной полиморфии».

Для этого авторы стремятся прежде всего показать, что «равновесный состав обратимо реагирующей гомогенной системы меняется с температурой неравномерно», что эта неравномерность и есть та причина, которая во всех случаях «молекулярно-структурных превращений» (в том числе химических) обуславливает неравномерность (скачки) измерения физических свойств тела при изменении температуры.

На примере химического процесса авторы пытаются найти подтверждение основных положений своей теории молекулярной полиморфии и выражают удивление, что «это почти очевидное обстоятельство странным образом до сего времени не привлекало внимания исследователей». (?).

Система доказательств, приведенных в работе [5], сводится к следующим положениям.

«Пусть некоторое вещество A претерпевает обратимое химическое превращение, согласно уравнению:

$$A \rightleftarrows \nu B. \tag{1}$$

Для гомогенной и идеальной системы ее состав в условиях равновесия при любой температуре можно выразить долею α вещества A

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{(K+4)}},$$

где $K=\frac{N_B^\nu}{N_A}$ — константа химического равновесия ($\nu=2$ — реакция типа диссоциации).

При использовании известной зависимости константы равновесия от температуры определяются частные производные:

$$\alpha'=\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_p;\qquad \alpha''=\left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial T^2}\right)_p.$$

Для реакций типа диссоциации ($\nu=2$) эти производные имеют вид:

$$\alpha'=\frac{\Delta H}{RT^2}\sqrt{\frac{4K}{(K+4)^3}};$$

$$\alpha''=\frac{1}{RT^2}\sqrt{\frac{4K}{(K+4)^3}}\left[\frac{\Delta H}{R}\,\frac{\Delta H\,(2-K)-2RT\,(K+4)}{T^2\,(K+4)}+\Delta C_p\right];$$

$$\Delta H=2H_B-H_A;\qquad \Delta C_p=\left(\frac{\partial\Delta H}{\partial T}\right)_p.$$

Далее без всяких доказательств авторы утверждают, что «функция α' проходит через максимум при некоторой температуре, значение которой находится из условия $\alpha''\equiv\varphi(T_m)\equiv 0$; функция $\alpha=F(T)$ обладает при этой температуре T_m точкой перегиба» (т. е. всегда будет неравномерное изменение состава системы — *М. М.*).

Подобное же утверждение авторы приводят и для реакций типа изомеризации ($\nu=1$), для которых

$$\alpha'=\frac{\Delta H}{RT^2}\,\frac{K}{(K+1)^2};$$

$$\alpha''=\frac{K}{RT^2\,(K+1)^2}\left[\frac{\Delta H}{R}\,\frac{\Delta H\,(1-K)-2RT\,(K+1)}{T^2\,(K+1)}+\Delta C_p\right].$$

Очевидно, что в такой форме это «доказательство» можно распространить на любой тип реакций (для любого значения ν), так как знак второй производной α'' определяется только выражением, стоящим в скобках:

$$\phi\,(T)=\left[\frac{\Delta H}{R}\,\frac{\Delta H\,(\nu-K)-2RT\,(K+\nu^2)}{T^2\,(K+\nu^2)}+\Delta C_p\right].$$

Все подобные утверждения, принимаемые за систему доказательств, авторам нужны для того, чтобы обосновать неравномерное изменение физических свойств системы при изменении температуры, т. е. выполнить основную задачу работы и тем самым подтвердить основные положения концепции молекулярной полиморфии.

«Рассмотрим — пишут авторы — характер изменения наиболее фундаментальных свойств системы — теплосодержания H. Так как для идеальных систем эти свойства аддитивны, для одного моля вещества, превращающегося согласно уравнению (1), можно написать»

$$H=H_A\,(1-\alpha)+\nu\alpha H_B=H_A+\Delta H\alpha,$$

где H_A и H_B — молярные энтальпии, не зависящие от состава. «Приняв во внимание, что $\left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_p=C_{pi}$ получим»:

$$C_p=C_{pA}+\alpha\Delta T_{pB(A)}+\Delta H\alpha';$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial C_{pA}}{\partial T}\right)_p+\Delta\left(\frac{\partial C_{pA(B)}}{\partial T}\right)_p\alpha+2\Delta C_{pA(B)}\,\alpha'+\Delta H\alpha''. \qquad (5')$$

Из предыдущего следует, что при температурах, значительно отличающихся от T_m, т. е. при $T_1\ll T_m$, когда доля превратившегося вещества α близка к нулю и $\alpha\approx\alpha'\approx 0$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)_{T=T_1}\approx\left(\frac{\partial C_{pA}}{\partial T}\right)_{T=T_1}>0.$$

С другой стороны, при $T_2 > T_m$ вторая производная $\alpha'' < 0$ (так как $\alpha'' = 0$, $\alpha''' < 0$ при $T = T_m$).

Кроме того, необходимо учесть, что для всех обычных реакций

$$\Delta H \gg C_{pA(B)} \gg \left(\frac{\partial C_{pA(B)}}{\partial T}\right)_p .$$

Поэтому даже в том случае, когда $\Delta C_{pA(B)} > 0$ и $\Delta\left(\frac{\partial C_{pA(B)}}{\partial T}\right)_p > 0$, всегда можно найти такую температуру, при которой абсолютное значение отрицательной величины $\Delta H\alpha'$ будет больше, чем сумма положительных величин в правой части (5″), и когда, следовательно, левая часть уравнения

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)_{T=T_2} < 0.$$

«Таким образом, в интервале между T_1 и T_2 производная $\left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)$ меняет знак на обратный, и, следовательно, в этом интервале существует температура $T_{m,c}$, при которой $\left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)_{T=T_{mc}} = 0$, т. е. полная теплоемкость достигает максимума».

Таким образом доказано (?), что неравномерное изменение степени химического превращения с температурой действительно является источником особенностей в температурной зависимости ряда физических свойств».

Таков общий вывод, который делают авторы на основе своей системы «доказательств».

Читатель не может согласиться с авторами, что в их работе имеется доказательство, подтверждающее такой вывод. В действительности такого доказательства в работе нет, а имеется система необоснованных утверждений об экстремальных свойствах функций.

Об этом убедительно говорят приведенные цитаты.

Для подтверждения общего вывода авторы должны были прежде всего доказать, что функция $\psi(T)$ действительно меняет знак в широком температурном интервале, т. е. что производная α' имеет экстремальное значение (максимум) в этом интервале.

Такого доказательства авторы не приводят, видимо, по той причине, что в общем виде его нельзя провести, так как в литературе отсутствуют достоверные данные для химических констант.

Таким образом, выводы о неравномерности химического превращения как источнике особенностей в температурной зависимости ряда физических свойств остаются недоказанными положениями, от чего работа в целом теряет ту значимость, на которую она претендует. Кроме того, в цитированной работе допускается одна принципиальная неточность. Авторы все время оперируют не с молярной теплоемкостью, а с теплоемкостью системы вообще, забывая важное обстоятельство, что их системы (исключая изомеризацию) являются системами с переменным числом молей, что, в свою очередь, также может быть причиной изменения общей теплоемкости безотносительно к характеру внутреннего движения и «молекулярной полиморфии».

Главное, на что следует обратить внимание авторов, заключается в том, что их вышеприведенные «доказательства» — утверждения не имеют прямого отношения к вопросу о влиянии химического процесса на молярную теплоемкость системы.

В действительности вопрос о влиянии химической реакции на молярную теплоемкость системы давно уже привлекал внимание исследователей [7], поэтому непонятно то удивление, с которым авторы приступают к анализу этого явления.

Для убедительности в качестве примера рассмотрим реакцию: $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$, (пример приводится в работе [5]).

Стехиометрические коэффициенты для этой реакции будут: $\nu_1 = -1$; $\nu_1 = 2$; $\nu = \nu_1 + \nu_2 = 1$.

Возьмем один моль N_2O_4. В условиях равновесия при температуре T и давлении p число молей N_1 и N_2 будет равно $N_1 = 1 - \alpha$; $N_2 = 2\alpha$; $N = 1 + \alpha$, где α — степень диссоциации.

Константу химического равновесия для данной реакции можно записать в форме:

$$K = \frac{x_2^2}{x_1} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{N_2^2}{N_1 N},$$

где x_1 и x_2 — молярные доли;

$$\ln K = 2\ln N_2 - \ln N_1 - \ln N.$$

Для изобары реакции имеется уравнение

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{Q}{RT^2},$$

где $Q = \Delta H = 2H_2 - H_1$ (реакция эндотермическая).

Найдем теплоемкость этой реагирующей смеси при постоянном давлении p

$$H = \Sigma N_i H_i = N_1 H_1 + N_2 H_2,$$

где H_1 и H_2 — молярные энтальпии.

Для теплоемкости смеси имеем выражение:

$$C_p' = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = N_1\left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p + N_2\left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_p + H_1\left(\frac{\partial N_1}{\partial T}\right)_p + H_2\left(\frac{\partial N_2}{\partial T}\right)_p.$$

Для теплоемкости одного моля смеси имеем

$$C_p = \frac{C_p}{N} = x_1 C_{p1} + x_2 C_{p2} + \frac{1}{N}\left[H_1\left(\frac{\partial N_1}{\partial T}\right)_p + H_2\left(\frac{\partial N_2}{\partial T}\right)_p\right].$$

Если обозначим $x_1 C_{p1} + x_2 C_{p2} = \overline{C}_p$, то получим

$$C_p = \overline{C}_p + \frac{1}{N}\left[H_1\left(\frac{\partial N_1}{\partial T}\right)_p + H_2\left(\frac{\partial N_2}{\partial T}\right)_p\right].$$

Если смесь химически не взаимодействует, то молярная теплоемкость такой смеси равна

$$C_p = \overline{C}_p = x_1 C_{p1} + x_2 C_{p2}.$$

Найдем $\left(\frac{\partial N_1}{\partial T}\right)_p$, $\left(\frac{\partial N_2}{\partial T}\right)_p$ для химически взаимодействующей смеси. Так как все время выполняется условие равновесия, то

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{2}{N_2}\left(\frac{\partial N_2}{\partial T}\right)_p - \frac{1}{N_1}\left(\frac{\partial N_1}{\partial T}\right)_p - \frac{1}{N}\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_p = \frac{Q}{RT^2}. \qquad \text{(I)}$$

В условиях равновесия можно полагать

$$\delta N_i = \nu_i \delta y,$$

где y не зависит от ν_i; тогда

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial T}\right)_p = \nu_i\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p;$$

$$C_p = \overline{C}_p + \frac{1}{N}\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p [2H_2 - H_1] = \overline{C}_p + \frac{1}{N}\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p Q^{[8]}. \qquad \text{(II)}$$

С другой стороны, из уравнения равновесия (I) получаем (учитывая знак ν)

$$\frac{Q}{RT^2} = \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p \left[\frac{4}{N_2} + \frac{1}{N_1} = \frac{1}{N}\right]$$

или

$$\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p = \frac{Q}{RT^2} F(N_i), \text{ где } F(N_i) = \left[\frac{4}{N_2} - \frac{1}{N_1} - \frac{1}{N}\right]^{-1}; \qquad \text{(III)}$$

подставив $\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p$ в выражение для молярной теплоемкости смеси, получим

$$C_p = \overline{C}_p + \frac{F(N_i)}{N}\frac{Q^2}{RT^2}. \qquad \text{(IV)}$$

Если функцию $\frac{F(N_i)}{N}$ выразить через степень диссоциации α, то легко получить

$$F(\alpha) = \frac{F(N_i)}{N} = \frac{\alpha(1-\alpha)}{2} > 0.$$

Окончательная формула для молярной теплоемкости нашей реагирующей смеси имеет вид:

$$C_p = \overline{C}_p + \frac{Q^2}{RT^2} F(\alpha). \qquad \text{(V)}$$

Данный метод расчета можно распространить на любой тип реакций. Из этого расчета, доведенного до состояния экспериментальной проверки, видно, что молярная теплоемкость идеальной гомогенной реагирующей смеси действительно имеет экстремальные значения в температурном интервале непрерывного изменения α от нуля до единицы, причем вне всякой связи с наличием каких-либо точек перегиба для α и максимумов для α.

«Неравномерность», на которую тщетно пытались опереться С. С. Уразовский и А. А. Воронов, оказалось ненужной для анализа затронутого вопроса.

Таким образом, доказано, что неравномерность изменения степени химического превращения в рассмотренных случаях не имеет прямого отношения к особенностям в температурной зависимости ряда физических свойств.

Тем самым показано, что химический процесс не может служить примером, подтверждающим основные положения концепции молекулярной полиморфии, как это хотели представить С. С. Уразовский и А. А. Воронов. Их заключение [5] относительно внутренних источников неравномерности, которые, якобы, «следует искать в квантовом характере изменчивости статистической картины распределения активных состояний с температурой», и т. п. является необоснованным.

Педагогический институт
Саратов

Поступила
23.VIII. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Мохнаткин, Журн. физ. химии, 25, 635, 1951.
2. Н. Н. Сирота, ДАН, 59, 1133, 1948.
3. Н. Н. Сирота, ДАН, 74, 1105, 1950.
4. Н. Н. Сирота, Изв. Сектора физ-хим. анализа, 19, 182, 1949.
5. С. С. Уразовский А. А. Воронов, ДАН, 77, 851, 1951.
6. С. С. Уразовский, ДАН, 77, 1039, 1951.
7. П. С. Эпштейн, Курс термодинамики, Огиз 1948, стр. 327.
8. В. К. Семенченко, ДАН, 73, 335, 1950.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ЭНЕРГЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ НАЛИЧИИ И ОТСУТСТВИИ СТАТИСТИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

I. РЕАКЦИИ В РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМАХ

А. Е. Штандель

В настоящей работе рассматриваются общие вопросы энергетики химических реакций при наличии и отсутствии канонического распределения энергии в системе. Конечной целью является получение формул, позволяющих определить энергетическое состояние системы в процессе реакции, в частности формул для вычисления температуры.

Вопрос о неравновесном распределении энергии при реакции был поставлен Н. Н. Семеновым [1]. Литературные данные по адиабатическим реакциям в неравновесной среде немногочисленны.

Расчет температур при адиабатических реакциях и наличии канонического распределения энергии дан в монографии Льюиса и Эльбе [2]. Там же можно найти часто неясные и сбивчивые указания, относящиеся к неравновесному распределению энергии. Количественному изучению неравновесного распределения энергии при реакциях посвящены три предыдущих работы автора [3—5]. В предлагаемой работе этот же вопрос развивается дальше и излагается более полно и систематически.

Разложение внутренней энергии системы на слагаемые

Нам кажется, что полезно представить в более отчетливой форме вопрос о разложении внутренней энергии на слагаемые.

Мы будем различать в составе E следующие слагаемые:

1. Кинетическую энергию трансляционного движения . . . . $W^{(t)}$
2. Кинетическую энергию ротационного движения . . . . $W^{(r)}$
3. Кинетическую и потенциальную энергии вибрационного движения . . . $W^{(v)}$
4. Энергию электронного (оптического) возбуждения за вычетом энергии нормального (нулевого) состояния . . . . $W^{(e)}$
5. Энергию поля излучения . . . . $W^{(s)}$
6. Потенциальную энергию взаимодействия молекул в системе, зависящую от внешней конфигурации частиц относительно друг друга . . . . Π
7. Потенциальную энергию, определяемую внутренней конфигурацией молекул и атомов силами химической связи . . . . $\mathfrak{H}$
8. Прочие виды энергии (внутриатомного и внутриядерного происхождения), остающиеся неизменными при термических и химических процессах . . . K

Отбрасывая постоянное слагаемое K и пренебрегая также обычно относительно малыми слагаемыми $W^{(e)}$ и $W^{(s)}$, получаем следующее полезное для целей химической термодинамики разложение E на слагаемые:

$$E = W^{(t)} + W^{(r)} + W^{(v)} + \Pi + \mathfrak{H}. \quad (1)$$

Первые три слагаемые разложения (1) имеют то общее, что все они определяются движением частиц и зависят от температуры системы. Сумму

$$W = W^{(t)} + W^{(r)} + W^{(v)} \quad (2)$$

мы будем в дальнейшем называть просто кинетической энергией системы; эту величину можно было б[ы] назвать еще температурной частью внутренней энергии или условно «тепловой энергией». При более точных расчетах в составе W нужно учиты-

вать еще четвертое слагаемое $W^{(e)}$, обусловленное переходом электронов на высшие энергетические уровни.

Отметим хорошо известные свойства отдельных слагаемых W, на которые нам придется ссылаться в дальнейшем. Трансляционная энергия $W^{(t)}$ для всех систем определяется температурой однозначно по формуле:

$$W^{(t)} = \frac{3}{2} N\Theta \tag{3}$$

(N — число частиц), если Θ измерено в энергетических единицах, или

$$W^{(t)} = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} RnT, \tag{4}$$

если температура измерена в градусах (n — число молей).

Ротационная и вибрационная энергии $W^{(r)}$ и $W^{(v)}$ зависят не только от температуры, но и от индивидуальных характеристик частиц — собственных частот и моментов инерции.

Согласно известным законам статистической физики, средняя энергия какой-либо одной степени свободы (в расчете на частицу) выражается через статистическую сумму Z, относящуюся к данной степени свободы по формуле:

$$\overline{j_i} = \Theta^2 \frac{\partial}{\partial\Theta} \lg Z. \tag{5}$$

Эта общая формула дает дальше для ротационной энергии одной степени свободы:

$$\overline{j}^{(r)} = \Theta^2 \frac{\partial}{\partial\Theta} \sum_0^\infty 2l(l+1)\, e^{-\frac{l(l+1)h^2}{8\pi^2 I\Theta}} = f(\Theta, I), \tag{6}$$

и для вибрационной энергии одной степени свободы:

$$\overline{j}^{(v)} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{\Theta}} - 1} = \varphi(\Theta, \nu). \tag{7}$$

Полный запас ротационной и вибрационной энергии какого-либо газа может быть вычислен при помощи формул (6) и (7) суммированием выражений, относящихся к отдельным степеням свободы и умножением на число частиц.

В предельном случае очень высоких температур все три выражения: (3), (6) и (7), дают для средней энергии одной степени свободы

$$\overline{j} = \frac{1}{2} kT$$

(закон равномерного распределения).

В дальнейшем большую роль будут играть коэффициенты канонического распределения k_t, k_r и k_v; каждый из этих коэффициентов по определению равен доле энергии в соответствующей форме при установившемся статистическом равновесии (в каноническом состоянии):

$$k_t = \frac{W^{(t)}}{W}; \quad k_r = \frac{W^{(r)}}{W}; \quad k_v = \frac{W^{(v)}}{W}; \tag{8}$$

Если требуется вычислить коэффициенты k_t, k_r, k_v для каждого компонента в расчете на моль и состав смеси, то при этом надо знать запасы энергии $W^{(t)}$, $W^{(r)}$, $W^{(v)}$ для каждого компонента на моль и состав смеси.

Значения отдельных слагаемых W могут быть получены на основании спектральных данных о собственных частотах и моментах инерции молекул. Другим путем является использование экспериментальных данных о теплоемкостях.

Таблицы значений внутренних кинетических энергий важнейших газов известны в литературе (см., например, [2]).

Для расчетов по методам, излагаемым ниже, необходимы таблицы, в которых величина W разбита на слагаемые или приведены значения коэффициентов распределения k_t, k_r, k_v.

Подобного рода таблицы, составленные автором, даны в конце статьи. Исходные значения W в этих таблицах взяты из сводки [2]. В дальнейшем, при составлении уточненных таблиц подобного рода, желательно использование некоторых новых численных данных.

Обращаемся к дальнейшим свойствам разложения E.

Выше были определены потенциальные слагаемые Π и $\mathfrak{H}$.

Переменная часть потенциальной энергии системы вполне четко разделима на слагаемые Π и $\mathfrak{H}$ в случае газов, жидкостей, твердых тел с молекулярной решеткой и вообще тогда, когда исследуемое тело состоит из отдельных молекул или атомов, ван-дер-ваальсово взаимодействие которых друг с другом отлично от «внутреннего»— химического взаимодействия.

В таких случаях всегда целесообразно представлять термодинамическую внутреннюю энергию в виде суммы:

$$E = W + \Pi + \mathfrak{H}. \tag{9}$$

Слагаемые W, Π и $\mathfrak{H}$ при этом, для краткости, могут быть названы тепловой энергией, энергией молекулярных сил и химической энергией системы. Для идеальных газов $\Pi = 0$ и вместо (9) имеем

$$E = W + \mathfrak{H}. \tag{10}$$

Когда вещество представляет собой гигантскую макромолекулу (например, кристалл с атомной или ионной решеткой), различение величин Π и $\mathfrak{H}$ перестает быть возможным, и разложение внутренней энергии на слагаемые должно ограничиться двумя членами:

$$E = W + P. \tag{11}$$

Слагаемые W, Π и $\mathfrak{H}$ в разложении (9) существенно различны по характеру зависимости от параметров состояния T, p, V и индивидуальной природы частиц, которую мы обозначим здесь символически через μ.

Тепловая энергия W есть функция T и μ:

$$W = W(T, \mu). \tag{12}$$

Энергия молекулярных сил Π в основном определяется объемом системы V и природой частиц μ и лишь в слабой степени зависит от температуры:

$$\Pi = \Pi(V, \mu, T). \tag{13}$$

Во многих случаях зависимостью Π от T можно пренебречь и принять, что

$$\Pi = \Pi(V, \mu). \tag{14}$$

Химическая энергия $\mathfrak{H}$ вовсе не зависит от параметров состояния и определяется лишь природой частиц:

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}(\mu). \tag{15}$$

В случае макромолекул и разложения (11) слагаемое W имеет тот же характер, что и в (9); что же касается потенциальной энергии P, то она, являясь одновременно энергией и внешней и внутренней конфигурации частиц, зависит кроме μ от объема системы V.

Балансы энергии при различных процессах с учетом разложения энергии на слагаемые

На основании терминологии предыдущего раздела рассмотрим балансы энергии при химических процессах.

Односторонняя адиабатическая химическая реакция при постоянном объеме

В балансах энергии для физических процессов, протекающих без изменения структуры частиц, слагаемое $\mathfrak{H}$ отсутствует. Например, баланс для адиабатического расширения газа имеет вид:

$$W_1 - W_2 = \Pi_2 - \Pi_1 + A. \qquad (16)$$

В химических процессах при скачкообразном изменении структуры частиц, наоборот, основную роль в балансе энергии играет слагаемое $\mathfrak{H}$. Баланс адиабатической реакции при $V = \mathrm{const}$ выражается так:

$$\mathfrak{H}_1 - \mathfrak{H}_2 = (\Pi_2 - \Pi_1) + [W_2(T_e) - W_1(T_i)]. \qquad (17)$$

Индексы 2 и 1 относятся к продуктам реакции и исходным веществам, e и i — к конечному и начальному состоянию. Исходная смесь предполагается стехиометрической и содержащей только реагенты.

Слагаемое $\Pi_2 - \Pi_1$ всегда значительно меньше $\mathfrak{H}_1 - \mathfrak{H}_2$, поэтому приближенно (а для идеальных газов вполне точно) можно написать

$$\mathfrak{H}_1 - \mathfrak{H}_2 = W_2 - W_1. \qquad (18)$$

Разность $(\mathfrak{H}_1 - \mathfrak{H}_2)$ есть энергия, выделяющаяся в кинетической форме при химическом превращении, и несколько фигурально она может быть названа адиабатическим тепловым эффектом Q_0 (смысл индекса выяснится далее)

$$\mathfrak{H}_1 - \mathfrak{H}_2 = \overline{Q}_0. \qquad (19)$$

Конечный запас «тепловой энергии» в системе, согласно (18), равен

$$W_2 = W_1 + (\mathfrak{H}_1 - \mathfrak{H}_2). \qquad (20)$$

Этот результат еще может быть истолкован в таком смысле, что выделяющаяся при реакции в кинетической форме энергия $\overline{Q}_0 = \mathfrak{H}_1 - \mathfrak{H}_2$ в сумме с начальной кинетической энергией W_1 расходуется на нагревание образующихся продуктов реакции от абсолютного нуля до конечной температуры T_e.

Односторонняя адиабатическая химическая реакция при постоянном давлении

Уравнения (18) и (20) в этом случае дополняются внешней работой A и, например, (20) принимает вид:

$$W_2 = W_1 + \overline{Q}_0 - A. \qquad (21)$$

Односторонняя термодинамическая необратимая изотермическая реакция при постоянном объеме

В случае изотермической реакции продукты реакции должны быть приведены к начальной температуре T_i, чему соответствует их запас кинетической энергии $W_2(T_i)$. Поэтому количество тепла, отдаваемое окружающей среде (тепловой эффект), будет равно

$$\overline{Q}_V = [(\mathfrak{H}_1 - \mathfrak{H}_2) + W_1(T_i)] - W_2(T_i) \qquad (22)$$

или

$$\overline{Q}_V = \overline{Q}_0 + [W_1(T_i) - W_2(T_i)]. \qquad (23)$$

Значение адиабатического теплового эффекта $\overline{Q}_0$ соответствует значению изохорно-изотермического теплового эффекта при абсолютном нуле, что оправдывает применение выбранного нами индекса.

Баланс (22) в обычном термодинамическом написании имеет вид:

$$\overline{Q}_V = E_1(T_i) - F_2(T_i). \quad (24)$$

Односторонняя термодинамическая необратимая реакция при постоянном давлении

Уравнение (22) дополняется работой и принимает вид:

$$\overline{Q}_V = (\mathfrak{H}_1 - \mathfrak{H}_2) + [W_1(T_i) - W_2(T_i)] - (n_2 - n_1)RT_i. \quad (25)$$

Если реакция происходит в неидеальной системе с наличием энергии П, то разность $\Pi_1 - \Pi_2$ должна быть отнесена к адиабатическому тепловому эффекту $\overline{Q}_0$; температурная зависимость этой разности при $V = \text{const}$ невелика.

Односторонняя изотермическая реакция, протекающая термодинамически обратимо с совершением максимальной работы

Здесь освобождающаяся энергия $(\mathfrak{H}_1 - \mathfrak{H}_2) + W_1$, обычно обнаруживаемая в виде кинетической энергии образующихся частиц, расходуется преимущественно на совершение так называемой максимальной работы.

Отдача тепла в окружающую среду обуславливается необходимостью поддержания постоянной температуры и неравенством энтропий $S_1\ (T_i)$ и $S_2\ (T_i)$ исходных и конечных веществ при этой температуре. Количество тепла, отдаваемого окружающей среде при условии квази-статичности процесса, равно

$$Q_T = T_i[S_1(T_i) - S_2(T_i)]. \quad (26)$$

Баланс энергии принимает вид:

$$(\mathfrak{H}_1 - \mathfrak{H}_2) + W_1(T_i) = W_2(T_e) + Q_T + A_{\text{макс}}. \quad (27)$$

Освобождающаяся при реакции энергия частично остается в системе в виде кинетической энергии продуктов реакции, частично выделяется в окружающую среду в виде скрытого тепла Q_T и, наконец, тратится на совершение работы.

Термически необратимая адиабатическая реакция, не идущая до конца. (Случай установления химического равновесия в адиабатической системе)

В качестве меры протекания реакции введем число превращений или пробег реакции λ; эта величина показывает число совершившихся молярных превращений, описываемых уравнением реакции.

Если начальная смесь содержала только исходные вещества в стехиометрических количествах, то к моменту установления равновесия $\lambda < 1$, и числа молей в равновесной смеси определяются через λ, как: $(1 - \lambda)\ n_1$ для оставшихся исходных веществ и λn_2 для образовавшихся продуктов; численное значение λ в каждом случае может быть найдено из констант равновесия при конечной температуре.

Приравнивая энергии системы в начальном и конечном состоянии, получаем баланс процесса установления химического равновесия

$$\mathfrak{H}_1 + W_1(T_i) = (1 - \lambda)W_1(T_e) + \lambda W_2(T_e) + (1 - \lambda)\mathfrak{H}_1 + \lambda\mathfrak{H}_2. \quad (28)$$

Представим это уравнение в форме:

$$(1 - \lambda)W_1(T_e) + \lambda W_2(T_e) = \lambda(\mathfrak{H}_1 - \mathfrak{H}_2) + W_1(T_i). \quad (29)$$

Замечая, что левая часть здесь равна $W_e(T_e)$ — конечному запасу кинетической энергии в системе, а $\lambda(\mathfrak{H}_1-\mathfrak{H}_2)=\lambda Q_0$ и $W_1(T_i)=W_i(T_i)$, мы можем написать вместо (29)

$$W_e(T_e)=\lambda\overline{Q}_0+W_i(T_i), \tag{30}$$

что выражает по смыслу соотношение, имеющее место для любых изохорно-адиабатических реакций: сумма начальной кинетической энергии и выделившейся в кинетической форме потенциальной энергии равна значению кинетической энергии по окончании реакции.

Случай, когда начальная смесь имеет произвольный состав и основная реакция сопровождается дополнительными реакциями, будет рассмотрен ниже, в связи с вопросом о вычислении температур.

Вычисление температур, достигаемых при адиабатических реакциях в случае наличия в системе канонического распределения энергии

Общий удобный метод вычисления температур, достигаемых по реакции, заключается в определении из баланса энергии конечного значения кинетической энергии W_i; умножение этой величины на K_{te} дает запас кинетической энергии поступательного движения $W_e{}^t=K_{te}W_e$, который после деления на $\frac{3}{2}Rn_e$ приводит нас к значению температуры T_e; конечная формула имеет вид:

$$T_e=\frac{k_{te}W_e}{\frac{3}{2}Rn_e}. \tag{31}$$

Для того чтобы найти численные значения величины K_{te}, W_e, n_e, надо в каждом случае знать энергетический баланс процесса, состав конечной смеси и молярные внутренние кинетические энергии $W^{(t)}$, $W^{(r)}$, $W^{(v)}$ всех веществ.

Рассмотрим сперва реакцию, идущую до конца; в этом случае при $V=\text{const}$ энергетический баланс выражается уравнением (20):

$$W_2(T_e)=W_1(T_i)+\overline{Q}_0,$$

и для конечной температуры согласно (31) имеем

$$T_e=\frac{k_{t_2}[\overline{Q}_0+W_1(T_i)]}{\frac{3}{2}Rn_2}. \tag{32}$$

Уравнения (32) должны решаться методом последовательных приближений. Подробнее метод вычисления будет обсужден ниже.

Перейдем к общему случаю, когда реакция обратима и начальная смесь имеет произвольный состав.

Еще одним осложняющим обстоятельством, которое мы примем во внимание, является возможность протекания в системе дополнительных реакций диссоциации продуктов реакции и исходных веществ на атомы или радикалы. Расчет температуры производится опять по формуле (31). Величина $W_e(T_e)$ определяется из баланса энергии, который имеет вид:

$$W_e(T_e)=W_i(T_i)+\lambda\overline{Q}_0-\Sigma\lambda_D\overline{Q}_{0D}. \tag{33}$$

Здесь $W_i(T_i)$ — полное количество кинетической энергии в начальном состоянии, λ — число превращения для основной реакции (число молей, вступившее в реакцию), λ_D — числа превращения для побочных реакций диссоциации, Q_{0D} — изменение потенциальной энергии в расчете на моль при этих реакциях; выражение $\lambda\overline{Q}_0-\Sigma\lambda_D Q_{0D}$ дает общее количество энергии, освобождаемой в кинетической форме к моменту установления равновесия.

Подставляя W_e (T_e) из (33) в (31), получаем расчетную формулу для температуры

$$T_e = \frac{k_{te}\,[(\lambda\bar{Q}_0 - \Sigma\lambda_D\,\bar{Q}_{0D}) + W_i\,(T_i)]}{\frac{3}{2}\,Rn_e}. \qquad (34)$$

Таблица 1

Значения внутренних энергий

H_2

°K	W	k_t	k_r	k_v
300	1440	0,623	0,376	0,001
400	1936	0,616	0,382	0,002
600	2936	0,611	0,387	0,002
800	3947	0,606	0,391	0,003
1000	4978	0,599	0,393	0,008
1200	6044	0,592	0,391	0,017
1400	7151	0,583	0,388	0,029
1600	8293	0,575	0,384	0,041
1800	9478	0,566	0,377	0,057
2000	10700	0,557	0,371	0,072
2200	11954	0,548	0,366	0,086
2400	13234	0,541	0,360	0,099
2600	14545	0,533	0,355	0,112
2800	15881	0,526	0,350	0,124
3000	17231	0,519	0,346	0,135
3200	18593	0,513	0,342	0,145
3500	20650	0,505	0,337	0,158
∞	—	0,428	0,286	0,286

Таблица 2

Значения внутренних энергий

O_2

°K	W	k_t	k_r	k_v
300	1486	0,602	0,393	0,005
400	1998	0,597	0,394	0,009
600	3088	0,579	0,384	0,037
800	4265	0,559	0,373	0,068
1000	5511	0,542	0,360	0,098
1200	6802	0,526	0,350	0,124
1400	8123	0,514	0,342	0,144
1600	9476	0,503	0,335	0,162
1800	10852	0,494	0,330	0,176
2000	12248	0,487	0,324	0,189
2200	13667	0,480	0,320	0,200
2400	15110	0,473	0,316	0,211
2600	16570	0,468	0,312	0,220
2800	18049	0,462	0,308	0,230
3000	19544	0,457	0,305	0,238
3200	21061	0,463	0,302	0,245
3500	23366	0,446	0,298	0,256
∞	—	0,428	0,286	0,286

Таблица 3

Значения внутренних энергий

N_2

°K	W	k_t	k_r	k_v
300	1489	0,601	0,392	0,007
400	1993	0.598	0,395	0,007
600	3006	0,595	0,395	0,010
800	4078	0,585	0,390	0,025
1000	5216	0,571	0,381	0,048
1200	6410	0,558	0,372	0,070
1400	7646	0,546	0,364	0,090
1600	8912	0,535	0,357	0,108
1800	10207	0,526	0,350	0,124
2000	11528	0,517	0,345	0,138
2200	12857	0,510	0,340	0,150
2400	14200	0,504	0,336	0,160
2600	15550	0,498	0,332	0,170
2800	16914	0,493	0,329	0,178
3000	18287	0,489	0,326	0,185
3200	19668	0,485	0,323	0,192
3500	21743	0,480	0,320	0,200
∞	—	0,428	0,286	0,286

Таблица 4

Значения внутренних энергий

CO

°K	W	k_t	k_r	k_v
300	1489	0,601	0,392	0,007
400	1993	0,598	0,395	0,007
600	3017	0,593	0,393	0,014
800	4110	0,580	0,387	0,033
1000	5270	0,565	0,377	0,058
1200	6485	0,552	0,367	0,081
1400	7741	0,539	0,359	0,102
1600	9025	0,528	0,353	0,119
1800	10334	0,519	0,346	0,135
2000	11665	0,511	0,340	0,149
2200	13011	0,504	0,336	0,160
2400	14365	0,498	0,332	0,170
2600	15725	0,493	0,328	0,179
2800	17096	0,488	0,325	0,187
3000	18476	0,484	0,323	0,193
3200	19860	0,480	0,320	0,200
3500	21947	0,475	0,317	0,208
∞	—	0,428	0,286	0,286

Таблица 5

Значения внутренних энергий

H_2O

°K	W	k_t	k_r	k_v
300	1791	0,499	0,491	0,010
400	2409	0,494	0,491	0,015
600	3678	0,485	0,483	0,032
800	5073	0,469	0,469	0,062
1000	6577	0,453	0,453	0,094
1200	8200	0,436	0,436	0,128
1400	9920	0,420	0,420	0,160
1600	11740	0,406	0,406	0,188
1800	13655	0,393	0,393	0,214
2000	15650	0,381	0,381	0,238
2200	17700	0,370	0,370	0,260
2400	19800	0,361	0,361	0,278
2600	21945	0,353	0,353	0,294
2800	24125	0,346	0,346	0,308
3000	26330	0,340	0,340	0,320
∞	—	0,250	0,250	0,500

Таблица 6

Значения внутренних энергий

CO_2

°K	W	k_t	k_r	k_v
300	1660	0,538	0,352	0,110
400	2403	0,469	0,328	0,176
600	4135	0,432	0,287	0,281
800	6107	0,390	0,260	0,350
1000	8247	0,361	0,241	0,398
1200	10503	0,340	0,227	0,433
1400	12844	0,325	0,216	0,459
1600	15246	0,313	0,208	0,479
1800	17698	0,303	0,202	0,495
2000	20187	0,295	0,197	0,508
2200	22703	0,289	0,192	0,519
2400	25248	0,283	0,189	0,528
2600	27819	0,278	0,186	0,536
2800	30406	0,274	0,183	0,543
3000	32720	0,273	0,182	0,545
∞	—	0,273	0,182	0,545

Баланс энергии (33) формально совпадает с приводимым в литературе [2] уравнением для расчета температуры при химической реакции. В наших обозначениях это уравнение имеет вид:

$$\bar{Q}(T_i) = \Sigma\lambda_D \bar{Q}_D(T_i) + W_e(T_e) - W_e(T_i). \quad (35)$$

Левая часть представляет собой количество тепла, выделяемое при основной реакции, идущей до конца при температуре T_i, справа — слагаемое $\Sigma\lambda_D \bar{Q}_D(T_i)$ учитывает тепло, расходуемое на диссоциацию с включением обратной реакции (λ_D вычисляются из состава смеси при температуре T_e), слагаемое $W_e(T_e) - W_e(T_i)$ учитывает расход тепла на нагревание равновесной смеси от T_i до T_e.

Таблица 7

Значения внутренних энергий

CH_2

°K	W	k_t	k_r	k_v
300	1815	0,492	0,487	0,021
400	2530	0,471	0,469	0,060
500	3375	0,438	0,438	0,124
600	4360	0,410	0,410	0,180
700	5480	0,381	0,381	0,238
800	6730	0,354	0,354	0,292
∞	—	0,125	0,125	0,750

Если часть слагаемого $\Sigma\lambda_D \bar{Q}_{0D}$, относящуюся к обратной реакции, перенести в левую часть и учесть, что изотермический тепловой эффект равен $Q_0 + (W_1 - W_2)$, то после сокращений уравнение (35) совпадает с (33).

Уравнения (33) и (35) эквивалентны, но уравнение (33) более правильно с физической стороны описывает сущность имеющих место в системе энергетических превращений при адиабатической реакции. Уравнение (35) искусственно разделяет процесс на две изотермические и одну изохорическую стадии, причем во второй стадии предполагается расход тепла $\Sigma\lambda_D \, Q_{0D}$ при температуре T_i, а пробеги реакции учитываются при конечной термпературе T_e.

При расчете по формуле (34) удобно применять метод последовательных приближений. Задаваясь произвольно температурой $T_e^{(0)}$, находим состав смеси и значение $k_{te}(T_e^{(0)})$; уравнение (34) дает при этом температуру T_e'.

Найдя для этой температуры новый состав смеси и значение k_{te} (T'_e), получаем из (34) второе приближение T''_e. Повторение процесса автоматически приводит к окончательному значению T_e с требуемой точностью.

Метод расчета (34) имеет еще то преимущество, что он может быть естественно обобщен на случай отсутствия канонического распределения энергии (см. сообщение 2). Расчет Льюиса и Эльбе совершенно непригоден для неравновесных систем.

При постоянном давлении расчет дополняется выражениями для внешней работы.

Температура при адиабатической реакции с расширением вместо (32) и (34) выражается при этом при помощи формул:

$$T_e = \frac{k_{t_2}[\bar{Q}_0 + W_1(T_i) - (Rn_2 T_e - Rn_1 T_i)}{\frac{3}{2} Rn_2}; \qquad (36)$$

$$T_e = \frac{k_{te}[\lambda \bar{Q}_0 - \Sigma\lambda_D \bar{Q}_{0D} + W_1(T_i) - (Rn_e T_e - Rn_i T_i)]}{\frac{3}{2} Rn_e} \qquad (37)$$

Выводы

1. Рассмотрен вопрос о разложении внутренней энергии системы на слагаемые; в связи с этим уточнена терминология и введено понятие о канонических коэффициентах распределения.

2. На ряде примеров показано, что последовательное использование метода разложения внутренней энергии на слагаемые позволяет более полно понять основные соотношения химической термодинамики.

3. Предложен новый способ вычисления температур, достигаемых при адиабатических реакциях. Этот способ использует разложение внутренней энергии на слагаемые и имеет преимущества по сравнению с известным расчетом по Льюису и Эльбе как со стороны физической ясности, так и потому, что он может быть естественно обобщен на случай реакций в неравновесной среде.

4. Составлены таблицы внутренних кинетических энергий газов с учетом разложения на слагаемые. Эти таблицы необходимы для вычисления температур по предложенному способу и вообще могут быть использованы в различных направлениях при термодинамических расчетах.

Институт мер и измерительных приборов
Новосибирск

Поступила
13.II.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, М.—Л., 1932.
2. Б. Льюис и Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, ИЛ. М., 1948.
3. А. Е. Штандель, Журн. физ. химии, 22, 289, 1948.
4. А. Е. Штандель, Журн. физ. химии, 23, 131, 1949.
5. А. Е. Штандель, Журн. физ. химии, 23, 313, 1949.

ИЗМЕНЕНИЕ СТЕПЕНИ КОНВЕРСИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ПО ДЛИНЕ КОНТАКТНОГО СЛОЯ

В. Б. Фальковский

Изучение влияния теплообмена с внешней средой на ход химического превращения представляет значительный интерес. В работе О. М. Тодеса и Л. Я. Марголиса [1] было показано, что в этом случае искажение изотермического хода химического превращения экзотермической реакции может быть описано приближенно.

Настоящая работа преследует цель установления кинетических уравнений, позволяющих анализировать влияние теплообмена на скорость основных типов необратимых реакций, включая и эндотермические реакции. В табл. 1 приведены кинетические уравнения основных типов необратимых гетерогенных реакций для изотермических условий. Скорость химической реакции выражается в виде: $\frac{n_1 \, d\alpha}{\sigma \, dl}$, где n_1 — начальное число молей вещества, подаваемого в единицу времени на весь объем катализатора, кг·моль час; α — степень конверсии; σ — сечение контактного слоя, м²; l — длина контактного слоя, метры. Зависимость времени контакта от температуры, постоянное молярное соотношение реагентов и общее давление учитываются константой скорости реакции k, кг·моль/м³ час. Коэффициент β равен разности стехиометрических коэффициентов конечных и начальных продуктов, а коэффициент γ равен стехиометрическому коэффициенту тормозящего агента.

В аналогичном выражении скорости реакции $\frac{n_0 \, d\alpha}{s_0 \, dl}$ [2] значение s_0 — площадь катализатора на единицу длины слоя — может быть заменено на σ, так как $s_0 = \sigma s_0'$, где s' — удельная поверхность катализатора, м²/м³ — является постоянной величиной для данного катализатора и может быть учтена константой скорости реакции.

Чтобы избежать графического интегрирования, константа скорости реакции в интервале $\Delta T = \pm 25°$ и более выражается с точностью 5—10% линейным уравнением $k = a + bT$, где a, b — константы, T — температура, °С. В случае адиабатического процесса зависимость температуры реакционного газа от степени конверсии выражается уравнением $T = T_0 + \left(\frac{n_1 q}{G c_p}\right)\alpha$, где T_0 — начальная температура газовой смеси, °С , q — средний тепловой эффект реакции, ккал/моль, G — весовая скорость газовой смеси, кг/ час, C_p — средняя теплоемкость газовой смеси, ккал/кг° С. В случае эндотермической реакции значение теплового эффекта следует брать со знаком минус. Произведем подстановку линейной зависимости температуры от степени конверсии в линейное уравнение константы скорости и последнего — в основные дифференциальные кинетические уравнения реакций. Это позволяет определить зависимость степени конверсии от длины контактного слоя (табл. 2) путем простого интегрирования.

В случае наличия теплообменной поверхности, имеющей постоянную температуру стенки по всему слою, тепловой баланс можно выразить для элементарного участка приближенным уравнением:

$$n_1 \Delta\alpha q = Ks \, \Delta l \, (T - T_{ст})$$

Таблица 1

Кинетические уравнения основных типов необратимых гетерогенных реакций для изотермических условий

Тип реакции	Кинетическое уравнение		Ссылка на литературу
	в дифференциальном виде	в интегральном виде	
Реакция нулевого порядка	$\frac{n_1 d\alpha}{\sigma dl} = k$	$\frac{n_1 \alpha}{\sigma l} = k$, где $k = a + bT$	Диспропорционирование циклогексана на платине [3], крекинг ацетона на алюмосиликате [4]
Реакция первого порядка (адсорбция реагирующего газа слабая)	$\frac{n_1 d\alpha}{\sigma dl} = k \frac{(1-\alpha)}{(1+\beta\alpha)}$	$\frac{k\sigma l}{n_1} = (1+\beta)\ln\frac{1}{1-\alpha} - \beta\alpha$	Дегидрирование циклогексана на платине [5]
Реакция с тормозящим эффектом продуктов реакции (реагирующий газ адсорбируется слабо, а продукт сильно)	$\frac{n_1 d\alpha}{\sigma dl} = k \frac{(1-\alpha)}{\gamma\alpha}$	$\frac{k\sigma l}{\gamma n_1} = \ln\frac{1}{1-\alpha} - \alpha$	Дегидратация этанола на окиси алюминия [6], крекинг кумола на алюмосиликате [7], дегидрирование циклогексана на никеле и окиси хрома [8]

Таблица 2

Кинетические уравнения основных типов необратимых гетерогенных реакций для адиабатических условий при $\Delta T = \pm 25°$

Тип реакции	Зависимость температуры от степени конверсии	Зависимость степени конверсии от длины контактного слоя
Реакция нулевого порядка	Начальные параметры: T_0; $\alpha = 0$ $T = T_0 + \left(\frac{n_1 q}{GC_p}\right)\alpha$ Начальные параметры: T_0; α_1. $T = T_0 + \left(\frac{n_1 q}{GC_p}\right)(\alpha_2 - \alpha_1)$	$\frac{\sigma l}{n_1} = \frac{1}{M}\ln\frac{N + M\alpha}{N}$ $\frac{\sigma(l_2 - l_1)}{n_1} = \frac{1}{M}\ln\frac{N^* + M\alpha_2}{N^* + M\alpha_1}$, где $N = a + bT_0$; $N^* = a + bT_0 - M\alpha_1$; $M = \frac{bn_1 q}{GC_p}$
Реакция первого порядка	То же Примечание. Для эндотермических реакций значение теплового эффекта следует брать со знаком минус	$\frac{\sigma l}{n_1} = \frac{(M - \beta N)}{M(M + N)}\ln\frac{N + M\alpha}{N} + \frac{(1 + \beta)}{(M + N)}\ln\frac{1}{1 - \alpha}$. $\frac{\sigma(l_2 - l_1)}{n_1} = \frac{(M - \beta N^*)}{M(M + N^*)}\ln\frac{N^* + M\alpha_2}{N^* + M\alpha_1} + \frac{(1 + \beta)}{(M + N^*)}\ln\frac{1 - \alpha_1}{1 - \alpha_2}$
Реакция с тормозящим эффектом продуктов реакции	То же	$\frac{\sigma l}{\gamma n_1} = \frac{1}{(N + M)}\ln\frac{1}{1 - \alpha} + \frac{N}{M(N + M)}\ln\frac{N}{N + M\alpha}$ $\frac{\sigma(l_2 - l_1)}{\gamma n_1} = \frac{1}{(N^* + M)}\ln\frac{1 - \alpha_1}{1 - \alpha_2} + \frac{N^*}{M(N^* + M)}\ln\frac{N^* + M\alpha_1}{N^* + M\alpha_2}$

или

$$\frac{d\alpha}{dl} = \frac{Ks}{n_1 q}(T - T_{ст}), \tag{1}$$

где K — коэффициент теплоотдачи от реагирующего газа к стенке, ккал/м² час °С; s — удельная поверхность теплообмена на единицу длины, м²/м; $T_{ст}$ — температура стенки, °С.

Это уравнение справедливо, когда тепло, используемое на изменение температуры реакционного газа, незначительно по сравнению с теплом, передаваемым через стенку, и температурный градиент в поперечном сечении контактного слоя невелик. Комбинируя уравнение (1) с основными дифференциальными кинетическими уравнениями реакций, можно получить зависимость температуры реакционного газа от степени конверсии (табл. 3). Подстановка полученных значений для температуры в линейное уравнение константы скорости реакций и последующее интегрирование дифференциальных кинетических уравнений реакций позволяет определить зависимость степени конверсии от длины контактного слоя (табл. 3).

В случае наличия теплообменной поверхности, обогреваемой или охлаждаемой движущейся внешней средой, изменяющей свою температуру по высоте слоя, зависимость между температурой внешнего агента и степенью конверсии может быть описана уравнением $t = t_0 + A\alpha$, вытекающим из уравнения теплового баланса, если тепло, идущее на нагрев самого реакционного газа, незначительно; t_0, t — температуры внешнего агента в начале контактного слоя и на участке со степенью конверсии α; $A = \frac{n_1 q}{G_1 C_1}$, где G_1 — весовая скорость внешнего агента, кг/час, C_1 — его теплоемкость, ккал/кг °С. Тепловой баланс для элементарного участка можно также выразить уравнением:

$$n_1 \Delta\alpha q = K_0 s \Delta l (T - t),$$

где K_0 — общий коэффициент теплопередачи, ккал/м² час °С, или

$$\frac{d\alpha}{dl} = \frac{K_0 s}{n_1 q}(T - t_0 - A\alpha). \tag{2}$$

Комбинируя полученное уравнение (2) с основными дифференциальными кинетическими уравнениями реакций, можно найти зависимость температуры реакционного газа от степени конверсии для соответствующих реакций (табл. 4). Подстановка полученных значений для температуры реакционного газа в уравнение константы скорости реакции $k = a + bT$ и последующее интегрирование основных дифференциальных кинетических уравнений реакций позволяют определить зависимость степени конверсии от длины реакционного слоя (табл. 4).

Дифференцируя уравнения зависимости температуры в реакционной зоне от степени конверсии (табл. 4) и полагая для изотермического режима $\frac{dT}{d\alpha} = 0$, можно убедиться, что для реакции нулевого порядка изотермический режим будет соблюдаться при $G_1 \to \infty$, т. е. при постоянной температуре внешней среды, тогда как для реакции первого порядка, протекающей без изменения объема, изотермический режим соблюдается при условии $AB = k$ или

$$\frac{K_0 sl}{G_1 C_1} = \ln\frac{1}{1-\alpha},$$

т. е. при строго определенном соотношении кинетических, гидравлических и геометрических параметров и прямоточном движении реакционного газа и внешнего теплоносителя.

Таблица 3

Кинетические уравнения основных типов необратимых гетерогенных реакций в случае теплообменной поверхности, имеющей постоянную температуру по высоте контактного слоя

Тип реакции	Зависимость температуры реакционного газа от степени конверсии для интервала $\Delta T = \pm 25°$	Зависимость степени конверсии от длины контактного слоя
Реакция нулевого порядка	$T = \frac{a\sigma q + KsT_{ст}}{Ks - b\sigma q}$	$\frac{n_1 \alpha}{\sigma l} = k$
Реакция первого порядка	$T = \frac{(a + cT_{ст}) + \alpha(\beta c T_{ст} - a)}{(c - b) + \alpha(b + \beta c)}$, где $c = \frac{Ks}{q\sigma}$	при $\beta = 0$ $\frac{A\sigma l}{n_1} = -b\alpha + c \ln \frac{1}{1-\alpha}$, где $A = c(a + bT_{ст})$
Реакция с тормозящим эффектом продуктов реакции	$T = \frac{a + \alpha(IT_{ст} - a)}{-b + \alpha(I + b)}$, где $I = \frac{Ks\gamma}{\sigma q}$	$\frac{F\sigma l}{\gamma n_1} = -(I + b)\alpha + I \ln \frac{1}{1-\alpha}$, где $F = I(a + bT_{ст})$

Таблица 4

Кинетические уравнения основных типов необратимых гетерогенных реакций в случае теплообменной поверхности, обогреваемой или охлаждаемой движущейся внешней средой

Тип реакции	Зависимость температуры внешнего агента от степени конверсии	Зависимость температуры реакционного газа от степени конверсии для интервала $\Delta T = \pm 25°$	Зависимость степени конверсии от длины контактного слоя
Реакция нулевого порядка	$t = t_0 + A\alpha$, где $A = \frac{n_1 q}{G_1 C_1}$	$T = \frac{a + B(t_0 + A\alpha)}{(B - b)}$, где $B = \frac{K_0 s}{\sigma q}$	$\frac{\sigma l}{n_1} = \frac{1}{M} \ln \frac{N + M\alpha}{N}$ где $N = \frac{B(a + bt_0)}{(B - b)}$; $M = \frac{ABb}{(B - b)}$
Реакция первого порядка	То же	$T = \frac{(-a - Bt_0) + \alpha(a - AB - B\beta t_0) - AB\beta\alpha^2}{(b - B) - \alpha(b + B\beta)}$ где $B = \frac{K_0 s}{\sigma q}$	в случае $\beta = 0$ $D = -B(a + bt_0)$; $N = b - B$ $E = -bAB$; $M = -b$ $\frac{\sigma l}{n_1} = \frac{(EN - MD)}{E(D + E)} \ln \frac{D + E\alpha}{D} + \frac{(N + M)}{(D + E)} \ln \frac{1}{1 - \alpha}$
Реакция с тормозящим эффектом продуктов реакции	То же	$T = \frac{-a + \alpha(a - B\gamma t_0) - B\gamma A\alpha^2}{b - \alpha(b + B\gamma)}$, где $B = \frac{K_0 s}{\sigma q}$	$D = -B(a + bt_0)$ $E = -bAB$ $N = b$ $M = -b - B\gamma$

Выводы

Для экзотермических и эндотермических гетерогенных необратимых реакций нулевого и первого порядков, а также для реакций, тормозящихся продуктами реакции, получены приближенные уравнения зависимости степени конверсии и температуры по длине слоя при адиабатическом режиме и при наличии теплообменной поверхности с постоянной и переменной по высоте температурой и выявлены условия соблюдения изотермического режима.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила
17.IV.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Тодес, Л. Марголис, Изв. АН СССР, № 3, 275, 1946.
2. Г. М. Панченков, Журн. физ. химии, 22, 209, 1948.
3. Н. А. Щеглова, М. Я. Каган, Журн. физ. химии, 23, 1083, 1949.
4. Т. В. Антипина, А. В. Фрост, Усп. химии, 19, 342, 1950.
5. М. Я. Каган, Н. А. Шеглова, Журн. физ. химии, 23, 1203, 1949.
6. Т. В. Антипина, И. В. Смирнова, А. В. Фрост, Вестн. Моск. ун-та, № 2, 55, 1948.
7. К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, Вестн. Моск. ун-та, № 11, 133, 1948.
8. Р. М. Флид, М. Я. Каган, Журн. физ. химии, 24, 1409, 1950.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ЛАТУНИРОВАНИЕ БЕЗ ЦИАНИДОВ

А. И. Стабровский

Для замены цианистых солей при электролитическом осаждении двойных и тройных сплавов, а также одинометаллических покрытий, были предложены различные рецепты нецианистых ванн.

Так, для выделения на катоде меди и ее сплавов были предложены растворы с большим содержанием тиосульфата натрия [1], а также аммиачный раствор, содержащий тартраты выделяемых металлов [2]. Н. Н. Туманов [3] предложил аммиачную ванну для латунирования. Г. Доринп [4] приводит рецепт ванны латунирования, содержащей молочнокислый аммоний. В. А. Суходский и др. [5] показали, что осадки латуни могут быть выделены на катоде из щелочной ванны, содержащей виннокислые соли. Н. А. Изгарышев и Х. М. Равикович [6] получили на катоде тройной сплав медь—цинк—никель при электролизе раствора сульфатов этих металлов в присутствии 0,04% гуммиарабика. А. Левин [7] исследовал и предложил ряд рецептов нецианистых ванн с целью осаждения на катоде одинометаллических покрытий (медь, серебро и др.).

Несмотря на многообразие предложенных рецептов, ни один из них не нашел практического применения для латунирования. Поэтому представляло интерес провести более подробное исследование растворов ряда медных и цинковых комплексных соединений с целью изыскания возможности латунирования из бесцианистых растворов.

Условия осаждения латуни на катоде

Для осаждения латуни на катоде из бесцианистых растворов необходимо сблизить обратимые электродные потенциалы меди и цинка, а также потенциалы выделения этих металлов. Сближение обратимых электродных потенциалов может быть достигнуто путем образования каких-либо других, нецианистых комплексов. Потенциалы выделения могут быть сближены за счет неодинакового роста величин катодной поляризации меди и цинка в ходе электролиза. Благоприятное действие на сближение потенциалов выделения оказывает также деполяризующее влияние энергии образования медно-цинкового твердого раствора.

Сближение обратимых электродных потенциалов меди и цинка путем комплексообразования

В водных растворах диссоциация комплексных солей протекает в две стадии. Первичная диссоциация протекает с образованием комплексных ионов, вторичная же — сопровождается появлением простых ионов металла в растворе, например, по реакции

$$Cu(NH_3)_4^{++} \rightleftarrows Cu^{++} + 4NH_3. \quad (1)$$

Константа равновесия этой реакции, называемая константой нестойкости, будет равна

$$\frac{a_{Cu^{++}} \cdot a^4_{NH_3}}{a_{Cu(NH_3)_4^{++}}} = k'. \quad (2)$$

При постоянной концентрации комплексообразователя (меди) и аддента (аммиака) величина константы нестойкости пропорциональна активности простых ионов металла в растворе.

Из уравнения (2) видно, что величина константы нестойкости может быть легко подсчитана, если известна активность простых ионов меди в растворе, так как a остальных веществ, входящих в уравнение, может быть взята из соответствующих справочников.

Для определения активности простых ионов меди или цинка в растворах их комплексных солей применялся метод измерения электродвижущих сил концентрационных цепей. Подсчет величин активностей производился по уравнению:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}, \qquad (3)$$

где a_1 представляет активность ионов металла в растворе простой соли, а a_2 — активность тех же ионов в растворе комплексной соли. Полученные результаты величин констант нестойкости приведены в табл. 1.

Таблица 1

Величины констант нестойкости комплексных ионов меди и цинка при 18° С и концентрации комплексообразователей 0,05 м/л (концентрация комплексообразователей в оксалатных растворах 0,01 м/л)

Формулы комплексных соединений	Концентр. аддента в м/л	Величины констант нестойкости
K_2CuCl_3	0,672	$5{,}01 \cdot 10^{-6}$
$Na_6Cu(P_2O_7)_2$	0,100	$3{,}10 \cdot 10^{-10}$
$Na_2Cu(C_2O_4)_2$	0,040	$2{,}05 \cdot 10^{-10}$
$Na_3Cu(S_2O_3)_2$	0,100	$2{,}05 \cdot 10^{-12}$
$KCu(CNS)_2$	3,090	$7{,}83 \cdot 10^{-13}$
$NaCu(C_3H_5O_3)$	0,100	$4{,}20 \cdot 10^{-13}$
$K_2Cu(C_4H_2O_6)$	0,075	$6{,}72 \cdot 10^{-14}$
$Cu(NH_3)_4SO_4$	0,600	$4{,}85 \cdot 10^{-15}$
$K_2Cu(CN)_3$	0,150	$1{,}66 \cdot 10^{-21}$
$Na_6Zn(P_2O_7)_2$	0,100	$5{,}74 \cdot 10^{-8}$
$Zn(NH_3)_4SO_4$	0,600	$4{,}27 \cdot 10^{-10}$
$K_2Zn(CN)_4$	0,200	$2{,}52 \cdot 10^{-13}$
$Na_2Zn(OH)_4$	0,670	$3{,}35 \cdot 10^{-15}$
$Na_4Zn(C_2O_4)_3$	0,030	$7{,}05 \cdot 10^{-9}$

Из табл. 1 видно, что в пирофосфатных, оксалатных, аммиачных и цианистых растворах величины констант нестойкости медных комплексных ионов меньше констант нестойкости цинковых комплексных ионов. Следовательно, активность простых ионов меди в указанных растворах будет меньше, чем активность простых ионов цинка.

Таким образом, путем комплексообразования можно по желанию сблизить или удалять обратимые электродные потенциалы меди и цинка. Для измерения величин обратимых электродных потенциалов меди и цинка в растворах комплексных солей, концентрация исходных веществ и простых солей бралась в соответствии с табл. 1.

Результаты измерений приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что в растворах комплексных солей разность между обратимыми электродными потенциалами меди и цинка меньше, чем

Таблица 2

Разность обратимых электродных потенциалов меди и цинка в 0,05 мол. растворах солей этих металлов, в зависимости от природы применяемых соединений. Температура 18°C (содержание меди и цинка в оксалатных растворах равно 0,01 мол.)

Формулы соединений меди и цинка	Обрат. электрод. потенциалы в вольтах		Разность потенциалов в вольтах
	меди	цинка	
$CuSO_4$ $ZnSO_4$	+0,285	—0,815	1,100
$Na_6Cu(P_2O_7)_2$ $Na_6Zn(P_2O_7)_2$	+0,082	—0,972	1,054
$Na_2Cu(C_2O_4)_2$ $Na_4Zn(C_2O_4)_3$	+0,093	—0,915	1,008
$Cu(NH_3)_4SO_4$ $Zn(NH_3)_4SO_4$	—0,080	—1,036	0,956
$Na_2Cu(CN)_3$ $Na_2Zn(CN)_4$	—0,620	—1,077	0,457
K_2CuCl_3 $ZnSO_4$	+0,162	—0,815	0,977
$Na_3Cu(S_2O_3)_2$ $ZnSO_4$	—0,120	—0,815	0,695
$KCu(CNS)_3$ $ZnSO_4$	—0,315	—0,815	0,500

в случае растворов простых солей. При переходе от растворов сернокислых солей меди и цинка к растворам, содержащим пирофосфаты, оксалаты, аммиак и цианиды, разность между величинами обратимых электродных потенциалов уменьшается от 1,1 до 0,457 V. В растворах с роданидами, тиосульфатами и хлоридами, где медь находится в виде комплексных солей, а цинк в виде простой соли, разность обратимых электродных потенциалов составляет 0,500—0,977 V.

Катодная поляризация меди и цинка при осаждении их из растворов комплексных солей

При электролизе растворов, приведенных в табл. 3, катодный потенциал меди с повышением плотности тока смещается в сторону электроотрицательных значений в большей степени, чем катодный потенциал цинка. При этом потенциалы выделения осаждаемых металлов сближаются. Это хорошо видно из поляризационных кривых рис. 1 и 2.

При плотности тока 0,5 А/дм^2 катодная поляризация меди в растворах различных ее комплексов варьирует в пределах 0,828—1,184 V, величина катодной поляризации цинка не превышает 0,420 V.

Из результатов измерения (табл. 4) видно, что в растворах простых солей разность между потенциалами выделения цинка и меди равна 1,139 V. В растворах нецианистых комплексных солей разность между потенциалами выделения цинка и меди уменьшается до 0,290—0,211 V.

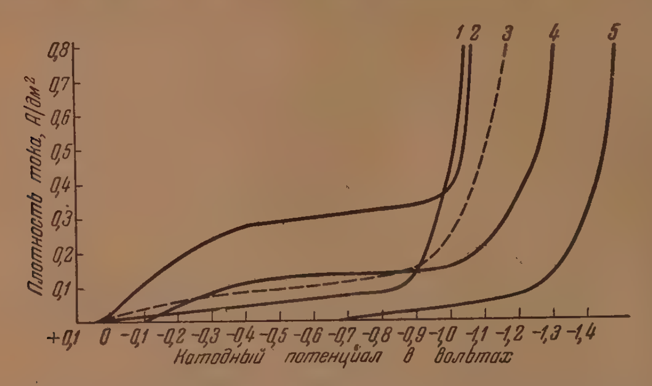


Рис. 1. Поляризационные кривые меди при выделении ее на катоде из растворов: *1*—0,01 *M* $Na_2Cu(C_2O_4)_2$; *2* — 0,05 *M* $Cu(NH_3)_4SO_4$; *3*—0,05 *M* $Na_6Cu(P_2O_7)_2$; *4*—0,05 *M* $NaCu(C_3H_5O_3)$; *5*—0,05 *M* $Na_2Cu(CN)_3$

В цианистом растворе и в растворах, где медь находится в виде комплексных соединений, а цинк в виде простой соли, потенциал выделения цинка электроположительнее потенциала выделения меди.

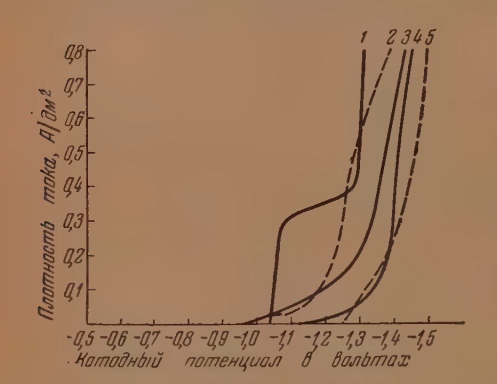


Рис. 2. Поляризационные кривые цинка при выделении его из растворов: *1*—0,05 *M* $Zn(NH_3)_4SO_4$; *2*—0,01 *M* $Na_4Zn(C_2O_4)_3$; *3*—0,05 *M* $Na_6Zn(P_2O_7)_2$; *4*—0,05 *M* $Na_2Zn(CN)_4$; *5*—0,05 *M* $Na_2Zn(OH)_4$

Как показали опыты, при разности потенциалов выделения цинка и меди 0,2—0,3 V совместное осаждение этих металлов на катоде из раствора смеси медной и цинковой комплексных солей сравнительно легко происходит уже при катодной плотности тока 0,4—0,5 А/дм².

В процессе совместного осаждения меди и цинка на катоде потенциал выделения цинка смещается в электроположительную сторону до величины потенциала выделения меди, вероятно, за счет энергии образования медно-цинкового твердого раствора. В качестве примера, иллюстрирующего деполяризующее влияние энергии образования медно-цинкового твердого раствора на потенциал выделения цинка, можно привести поляризационные кривые рис. 3, полученные при осаждении меди, цинка и латуни из растворов пирофосфатных комплексов. Из рисунка видно, что с увеличением плотности тока потенциалы выделения меди (кривая *1*) и цинка (кривая *2*) сближаются. Разность потенциалов выделения цинка и меди при катодной плотности тока 0,6 А/дм² уменьшается до 0,270 V.

При совместном осаждении меди и цинка на катоде из раствора смеси медного и цинкового комплексов потенциал выделения латуни уже при плотности тока 0,1 А/дм² становится значительно электроположительнее потенциала выделения цинка и по величине приближается к потенциалу

выделения меди. С повышением плотности тока потенциал выделения латуни становится электроположительнее потенциала выделения меди, что видно из пересечния поляризационных кривых.

Аналогичные результаты хода поляризационных кривых были получены при определении потенциалов выделения меди, цинка и латуни в растворах остальных комплексных солей, приведенных в табл. 3.

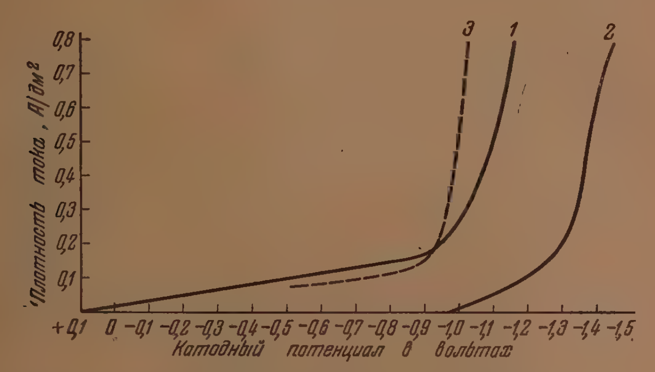


Рис. 3. Поляризационные кривые меди, цинка и латуни при выделении их из растворов: 1—0,05 *М* $Na_6Cu(P_2O_7)_2$; 2—0,05 *М* $Na_6Zn(P_2O_7)_2$; 3—0,05 *М* $Na_6Cu(P_2O_7)_2$ + 0,05 *М* $Na_6Zn(P_2O_7)_2$

Таблица 3

Концентрация исследуемых растворов и формулы комплексных соединений меди и цинка

Растворы солей меди			Растворы солей цинка		
Исходные вещества	Конц. в м/л	Формулы комплексн. соед.	Исходные вещества	Конц. в м/л	Формулы комплексн. соед.
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	0,05 0,10	$Na_6Cu(P_2O_7)_2$	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	0,05 0,10	$Na_6Zn(P_2O_7)_2$
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ Na_2CO_3 NH_4OH (25% р-р)	0,05 0,096 0,357	$Cu(NH_3)_4SO_4$	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ Na_2CO_3 NH_4OH (25% р)	0,05 0,096 0,357	$Zn(NH_3)_4SO_4$
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $Na_2C_2O_4$	0,01 0,186	$Na_2Cu(C_2O_4)_2$	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ $Na_2C_2O_4$	0,016 0,186	$Na_4Zn(C_2O_4)_3$
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ Na_2SO_3 Na_2CO_3 NaCN	0,05 0,079 0,096 0,173	$Na_2Cu(CN)_3$	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ Na_2CO_3 NaCN	0,05 0,096 0,173	$Na_2Zn(CN)_4$
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $C_3H_8O_3$ (глиц) NaOH	0,05 0,109 2,50	$NaCu(C_3H_5O_3)$	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ NaOH	0,05 2,50	$Na_2Zn(OH)_4$

Таблица 4

Разность потенциалов выделения меди и цинка при осаждении их на катоде из растворов простых и комплексных солей. Катодная плотность тока 0,5 А/дм², а температура 18—20°C

Формулы солей меди и цинка	Потенциал выделения меди E_{Cu} в вольтах	Потенциал выделения цинка E_{Zn} в вольтах	Разность потенциалов выделения $E_{Cu} - E_{Zn} = \Delta E$ в вольтах
$CuSO_4$ $ZnSO_4$	+0,261	—0,878	1,139
$Na_6Cu(P_2O_7)_2$ $Na_6Zn(P_2O_7)_2$	—1,102	—1,392	0,290
$Na_2Cu(C_2O_4)_2$ $Na_4Zn(C_2O_4)_3$	—1,016	—1,292	0,276
$Cu(NH_3)_4SO_4$ $Zn(NH_3)_4SO_4$	—1,042	—1,305	0,263
$NaCu(C_3H_5O_3)$ $Na_2Zn(OH)_4$	—1,262	—1,473	0,211
$Na_2Cu(CN)_3$ $Na_2Zn(CN)_4$	—1,448	—1,424	—
K_2CuCl_3 $ZuSO_4$	—1,054	—0,878	—
$Na_3Cu(S_2O_3)_2$ $ZnSO_4$	—1,155	—0,878	—
$KCu(CNS)_2$ $ZuSO_4$	—1,225	—0,878	—

При использовании метода поляризационных кривых на первом этапе настоящего исследования были уточнены предпосылки возможности осаждения латуни на катоде из растворов медных и цинковых нецианистых комплексов. В последующих опытах из этих растворов были практически получены катодные медно-цинковые осадки с содержанием в них цинка до 75%.

Таким образом, в результате проведенного исследования было подтверждено, что из большого числа растворов нецианистых комплексов совместное осаждение меди и цинка может быть так же легко осуществлено, как и из растворов цианистых комплексов.

При изучении свойств медно-цинковых осадков, полученных из нецианистых растворов, было установлено, что в большинстве случаев эти осадки были непригодны для применения их в качестве гальванических покрытий. Наиболее удовлетворительные покрытия, с точки зрения их гальваностегической пригодности, были получены в щавелевокислой ванне и в щелочной ванне, содержащей глицерин.

Выводы

1. При исследовании растворов различных комплексных солей меди и цинка было показано, что в пирофосфатных, оксалатных и аммиачных, так же как и в цианистых, растворах величины констант нестойкости медных комплексных ионов меньше констант нестойкости соответствующих цинковых комплексных ионов. Следовательно, при комплексообразовании концентрация простых ионов меди в этих растворах уменьшается в большей степени, чем концентрация простых ионов цинка.

2. Показано, что в растворах с хлоридами, роданидами, тиосульфатами, оксалатами, пирофосфатами и аммиаком обратимые электродные потенциалы меди и цинка сближаются в значительной степени по сравнению с их значениями в растворх сернокислых солей.

При электролизе вышеуказанных растворов, а также щелочных растворов с глицерином, сближение потенциалов выделения меди и цинка происходит за счет различного роста величин катодной поляризации осаждаемых металлов. При катодной плотности тока, равной 0,5 А/дм², разность потенциалов выделения меди и цинка не превышает 0,299 V.

3. Установлено, что при электролизе смеси нецианистых комплексных солей в большинстве случаев совместное осаждение меди и цинка на катоде происходит уже при плотности тока, равной 0,4—0,5 А/дм².

При применении различных условий электролиза были получены катодные медно-цинковые осадки с содержанием в них цинка до 75%.

4. В результате проведенного исследования доказано, что из растворов нецианистых комплексных солей, так же как и в случае цианистых растворов, совместное осаждение меди и цинка на катоде может быть легко осуществлено при сравнительно низкой плотности тока. Однако образующиеся при этом медно-цинковые осадки в большинстве случаев непригодны в качестве покрытия.

Наиболее удовлетворительные латунные покрытия, с точки зрения гальваностегической их пригодности, были получены в щавелевокислой ванне и в щелочной ванне, содержащей глицерин.

Москва

Поступила
16.V.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Donald, A. P. № 1969553 vom 30/7, 1932 (Ref. Zbl., 1935, I, S. 1933).
2. W. M. Dorlington, E. P. №. 405433 vom 23/II, 1932, Ausg,. 1/3, 1934 (Ref. Zbl., 1935).
3. Н. Н. Туманов, Авт. свид. № 47154 от 17/8, 1935, изд. 31. I. 1936 г.
4. Г. Дорини, Практика никелирования (перевод с итальянского М. С. Карповского), ОНТИ, Машметиздат, Москва, 1932.
5. В. А. Суходский, В. Л. Хейфец и И. Н. Чапурский, Сообщения Центрального института металлов, Ленинград, № 17, 209, 1934.
6. Н. А. Изгарышев, Х. М. Равикович, Журн. общ. химии, 9, 1443, 1939.
7. А. Левин, Журн. физ. химии, 15, 948, 1941; Журн. прикл. химии, 14, 68, 1941.

О СООТНОШЕНИИ АДСОРБЦИОННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СТАДИЙ В ПРОЦЕССЕ ГИДРИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Н. Г. Пермитина и А. И. Шлыгин

Вопрос о роли активированной адсорбции компонентов в реакции гидрогенизации является одним из основных в данной проблеме не только с теоретической стороны (выяснение механизма реакций), но имеет также практическое значение, в частности, при изыскании методов приготовления наиболее активных катализаторов для данной реакции. Получающее признание предположение об отрицательной роли активированной адсорбции (отравляющее действие) предопределяет направление научных исследований в сторону поисков таких катализаторов, которые не характеризовались бы резко выраженной активированной адсорбцией, и легко реализовали бы возможность особого предсорбционного состояния.

Понятие особого предсорбционного состояния, природа и физическая сущность которого не ясны, введено на основании явного несоответствия между скоростями активированной адсорбции и реакции гидрирования. Так, в одной из работ С. Ю. Еловича и Г. А. Жабровой [1] при трактовке вопроса о роли адсорбции в катализе приводятся следующие данные о скоростях интересующих нас процессов: при скорости реакции каталитического гидрирования этилена на Ni 21,322 скорость активированной адсорбции этилена 0,318, а скорость активированной адсорбции водорода 0,324 (в условных единицах). На основании этих данных указанные авторы приходят к выводу, что активированная адсорбция не может быть стадией катализа.

По нашему мнению, это принципиальное заключение не обосновано достаточными и однозначными результатами эксперимента. Сопоставление каталитической и адсорбционной стадий может быть законным только при проведении их в одинаковых условиях. Скорость адсорбции, как известно, является функцией заполнения поверхности адсорбентом, а поэтому меняется в довольно широких пределах. В то же время реакция может протекать также при различных заполнениях поверхности реагентами, а потому сопоставление скоростей адсорбции и катализа имеет смысл только при условии, что известно — при каких заполнениях поверхности протекает реакция и какова при этих заполнениях истинная скорость адсорбции.

Насколько нам известно, таких данных не имеется ни для одной реакции гидрогенизации, и не существуют методы, позволяющие реализовать указанные условия. Кроме того, обычные методы определения скорости адсорбции по количеству адсорбируемого вещества во времени дают величины, по существу несравнимые со скоростями адсорбции, имеющими место в процессе реакции.

При протекании каталитического процесса определенные адсорбционные центры, освобожденные от водорода за счет реакции, снабжают реакцию активным водородом, оставаясь большую часть времени свободными от него; т. е. реализуется возможность проявления «истинной» скорости адсорбции, так как каждый адсорбционный центр может провести n-ое число адсорбционных актов в соответствии с его активностью в адсорбционном смысле.

При обычном же определении скорости адсорбции каждый адсорбционный центр участвует в адсорбционном процессе однажды, а поэтому значение «истинной» скорости адсорбции неизвестно.

В одном из предыдущих сообщений [2] нами была обоснована и предложена новая электрохимическая методика определения «истинной» скорости адсорбции в условиях, близких к условиям, имеющим место при протекании каталитического процесса. Там же были проведены данные, характеризующие скорость адсорбции водорода при различных степенях покрытия им поверхности. Сведения же о том, при каком заполнении протекает каталитический процесс, мы могли получить путем изучения поведения потенциала электрода-катализатора во время реакции. Необходимо отметить, что измерение потенциала катализатора в процессе реакции проводились в ряде случаев и ранее, но не дало ощутимых результатов, поскольку не было достаточных сведений о механизме потенциалообразования. Измерение же потенциала в наших опытах было использовано нами, в частности, для выяснения вопроса о степени покрытия катализатора водородом в процессе реакции, так как, используя кривую заряжения, можно для каждого значения потенциала вычислить процент покрытия поверхности водородом.

Если бы скорость гидрирования определялась вообще скоростью адсорбции водорода, то реакция протекала бы на полностью дегазированной поверхности, и стационарный потенциал устанавливался бы при значениях порядка 0,4—0,7 V (по отношению к обратимому водородному в данном растворе).

Если бы, с другой стороны, скорость каталитического процесса была менее скорости адсорбции водорода, то потенциал устанавливался бы при значении, равном обратимому водородному.

Опыт показывает, что ни то, ни другое положение не оправдывается. Уже в течение 2—3 мин. после начала реакции устанавливается стационарное значение потенциала, имеющее более или менее анодное значение, в зависимости от характера катализатора, состава электролита, давления водорода, температуры и т. п. Отсюда ясно, что реакция протекает при каком-то промежуточном заполнении поверхности катализатора водородом. Так как для каждого конкретного случая нам известно заполнение поверхности водородом (по потенциалу катализатора в процессе реакции) и известна «истинная» скорость адсорбции водорода при этом заполнении, мы имеем возможность сопоставить эти величины и тем самым выяснить роль активированной адсорбции водорода в процессе гидрирования.

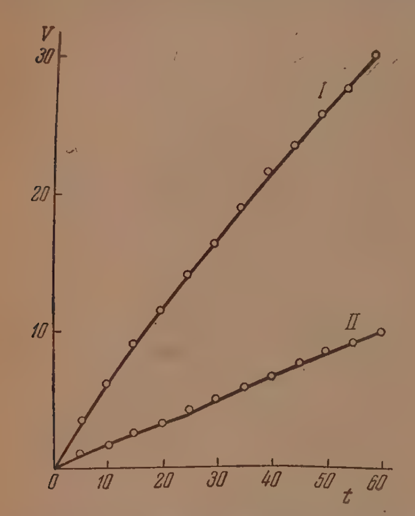
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве электрода-катализатора употреблялась Pt - жесть размером 4,5 × 5 см, предварительно платинированная при $D = 2{,}9 \cdot 10^{-3}$ А/см² из 2% раствора $PtCl_4$. Каталитическая активность его определялась по отношению к реакции гидрирования метилэтилацетиленилкарбинола. Предварительно с электродом снималась кривая заряжения, при помощи которой были получены следующие характеристики поверхности: фактор шероховатости 3438, что дает общую поверхность 15,1 м²; адсорбционная способность по водороду 1,34 см³ (при нормальных условиях). Форма кривой заряжения указывает на наличие двух типов адсорбционных центров с относительно малым значением адсорбционного потенциала $5{,}06 \cdot 10^{19}$)* и с относительно большим значением адсорбционного потенциала ($1{,}69 \cdot 10^{19}$).

Опыты проводились в следующей последовательности. Электрод катализатор в специальной ячейке насыщался в соответствующем растворе

* Число адсорбционных центров может быть подсчитано с большой точностью из кривой заряжения.

водородом до постоянного значения потенциала, после чего в ячейку вносилось 0,1 г метилэтилацетиленкарбинола и определялась скорость гидрирования по количеству вошедшего в реакцию водорода при энергичном взбалтывании системы (800 качаний/мин). Порядок реакции оказался нулевым. На рисунке отражена скорость процесса гидрирования в H_2SO_4 0,1 N (кривая I) и КОН 0,1 N (кривая II). По оси ординат отложены объемы в см³ H_2, вошедшего в реакцию, по оси абсцисс — время t в минутах.



Потенциал катализатора при внесении карбинола в H_2SO_4 сразу смещается на 0,100 V и при энергичном взбалтывании в течение 2 мин. достигает стационарного состояния, всего на 0,2 V отличающегося от начального значения. Лишь к концу реакции, когда скорость ее начинает уменьшаться, потенциал сдвигается в катодную сторону.

В КОН потенциал катализатора устанавливается во время реакции + 0,01 V.

Используя кривую заряжения, можно показать, что это значение стационарного потенциала соответствует 91,7%-ному покрытию водородом центров, способных к адсорбции.

Отсюда число наиболее «активных» центров для гидрирования, для которых скорость реакции больше, чем скорость адсорбции водорода, может быть вычислена с достаточной степенью точности и оказывается равной $9{,}5 \cdot 10^{19}$ в H_2SO_4 и $0{,}26 \cdot 10^{19}$ в КОН.

Таким образом, нам известно, при каком покрытии водородом идет реакция, каково число наиболее активных центров и какова скорость гидрирования. В одном из предыдущих сообщений [2] нами было показано, каким образом при помощи своеобразной электрохимической методики можно было определить «истинную» скорость адсорбции водорода при разных степенях покрытия им поверхности, в условиях, близких к условиям протекания процесса гидрирования.

И в том, и в другом случае при одинаковых покрытиях водородом мы измеряем скорость адсорбции водорода на одинаковом числе платиновых центров, с которых адсобируемый водород уводится или за счет реагирования, или за счет десорбции (точнее, ионизации). Таким образом, каждый центр может провести такое число адсорбционных актов, которое соответствует его адсорбционной активности. Из той же работы следует, что при потенциале катализатора 0,02 V (в H_2SO_4) скорость адсорбции водорода 12,6 см³/час. Из соответствующей кривой скорости гидрирования видно, что в реакцию входит 25,2 см³ водорода в час (объем приведен к нормальным условиям).

Как видно, значения — одного порядка. Скорость гидрирования в щелочной среде меньше, чем в кислой, и характеризуется значением 8 см³ H_2 в час. Потенциал катализатора другой, на 0,01 V отличающийся от обратимого водородного. Скорость адсорбции водорода, определенная электрохимическим методом, при этом потенциале оказывается равной 2,1 см³/час. Таким образом, скорость адсорбции водорода составляет в H_2SO_4 50%, в КОН 26% от скорости процесса гидрогенизации.

Объяснение того обстоятельства, что значения скорости адсорбции получаются менее, чем скорости реакции, мы видим в некотором несоответствии условий изучения кинетики адсорбции и катализа в наших опытах. Скорость адсорбции водорода электрохимическим методом опреде-

ляется нами лишь на центрах, совершенно свободных от адсорбированного газа. Если бы реакция протекала только на этих же центрах, то мы, повидимому, получили бы полное соответствие между скоростями адсорбции и катализа. Практически это положение не имеет места, так как ранее нами было показано [3], что каталитически активными являются все адсорбционные центры, характеризующиеся значением электрохимического потенциала до 0,1 V. Это подтверждается и тем, что при внесении карбинола потенциал сразу изменяется примерно на 0,1 V, и только при взбалтывании наблюдается его падение до 0,02 V.

Очевидно, реакция протекает на всех центрах с указанным адсорбционным потенциалом (до 0,1 V), но на большинстве из них скорость адсорбции водорода больше, чем скорость реакции, а потому они практически покрыты водородом и скорость адсорбции водорода на них не учитывается электрохимическим методом, хотя и дает определенную составляющую в скорости гидрирования. Поэтому лучшее соответствие должно получаться при сравнении скорости реакции со скоростью адсорбции водорода при потенциалах 0,1 V, при употреблении в качестве электролита серной кислоты и 0,08 V для щелочного раствора.

Действительно, при указанных значениях потенциала «истинная» скорость адсорбции водорода оказывается соответственно уже 21 и 12,6 см³/час, что достаточно близко к значениям, характеризующим скорость реакции (25,2 и 8 см³/час), т. е. по существу имеет место количественное согласие между скоростью активированной адсорбции водорода и скоростью реакции гидрирования.

ВЫВОДЫ

1. Доказано, что при гидрировании метилэтилацетиленилкарбинола на платине скорость реакции предопределяется поведением адсорбированного водорода, причем на части платиновых центров, дающих бо́льшую часть активности, скорость каталитического процесса определяется скоростью адсорбции водорода, а на части платиновых центров — реакционной способностью последнего.

2. Показано, что активированная адсорбция не только может быть стадией каталитического процесса, но может даже лимитировать скорость последнего.

Кишиневский государственный университет
Академии наук Казахской ССР

Поступила
6.VI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва, Журн. физ. химии, 13, 1775, 1939.
2. Н. Г. Пермитина и А. И. Шлыгин, Изв. АН Казахской ССР, 101, 53, 1951.
3. Н. Г. Пермитина и А. И. Шлыгин, Журн. физ. химии, 26, 874, 1952.

ПРАВИЛА РАСТВОРИМОСТИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

С. С. Чин

Растворимость различных химических веществ играет важнейшую роль в промышленных процессах, и различные исследователи пытаются время от времени вывести общее соотношение, с тем чтобы можно было предсказывать растворимость новых соединений. До последних лет Гильдебранд, Киндалл и его сотрудники, следуя работам Долезалчека, ван-Лаара, Ротмунда и др., рассматривали эту проблему на основе данных о давлении паров растворов [1,2] и добились успеха при выводе соотношений, касающихся растворимости неэлектролитов. Работы Мортимера, Варда, Хайтера, Батлера, Скатчерда и др. привели к заметному развитию в этом направлении [3].

Явление растворимости электролитов в воде является более сложным ввиду наличия диссоциации и гидратации ионов в растворах. Поэтому теории, описывающие поведение неэлектролитов, неприменимы к сильным электролитам.

Эта проблема может быть решена термодинамическим методом по данным о коэффициентах активности, теплотах растворения и теплоемкостях [4, 6]. В настоящее время недостаточное знание этих свойств делает подобные вычисления невозможными.

Растворимость электролитов может быть также вычислена из разности между энергией решетки и свободной энергией сольватации ионов [7,8]. Так как эти величины велики и почти равны друг другу, то даже для грубого предсказания растворимости нужны значительно более точные данные при вычислении энергии решетки, чем существующие в настоящее время.

Однако есть разумный и доступный метод отыскания зависимостей между свойствами структуры и растворимостью электролитов. Различными исследователями [9—12] было получено много ценных соотношений. Мы приведем здесь интересное соотношение, полученное Скоттом [13].

$$\frac{1}{C_{DX}} = \frac{a}{C_{EY}} + b,$$

где C_{DX} и C_{EY} — растворимости (в моляльных концентрациях) двух сходных солей DX и EY при одинаковой температуре; a и b — постоянные, характеризующие данную пару солей и принимающие другие значения для других пар. К сожалению, это соотношение может быть применимо к ограниченному числу солей, и, кроме того, не существует простой зависимости между двумя постоянными, входящими в уравнение.

Тем не менее в настоящей статье мы сделаем попытку в направлении отыскания общей зависимости для растворимости сильных электролитов.

Эмпирические соотношения

Множество данных по растворимости сильных электролитов было сопоставлено для этой статьи. Если растворимость гидратированной соли выразить числом молей безводной соли в 1000 г воды, то мы получим новое соотношение:

$$C_{DX} = KC_{EY} + k; \tag{1}$$

здесь C_{DX} и C_{EY} представляют собой растворимости любых двух сходных солей DX и EY при одинаковой температуре, а K и k — постоянные, не зависящие от температуры.

Уравнение (1), отличающееся от уравнения Скотта, может применяться для всех солей, и постоянные K и k могут быть обобщены соответственно характеристикам солей.

После установления соотношения между постоянными в уравнении (1) получим два общих правила растворимости.

Первое правило растворимости. При одной и той же температуре разность между растворимостями двух любых сходных солей, содержащих сильно гидратированные ионы, является постоянной в интервале температур, в котором они стабильны.

(Интервал низких температур —20° — + 40° С требуется обычно для гидратов.)

Математическое выражение правила следующее:

$$C_{DX} = C_{EY} + k. \qquad (2)$$

Сильные электролиты, подчиняющиеся соотношению (2), включают следующие группы солей:

А) 2—2 сильные электролиты: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и т. д.

Б) 2—1 сильные электролиты: $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$

В) 1—2 сильные электролиты: $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ и т. д.

Г) 1—1 сильные электролиты, содержащие ионы Li^+, Na^+ и т. д.

Второе правило растворимости. При одинаковых температурах отношение растворимостей сходных солей, содержащих слабо гидратированные ионы и обладающих сложной структурой, является постоянной величиной в интервале средних температур.

Математически правило записывается следующим образом:

$$\frac{C_{DX}}{C_{EY}} = K. \qquad (3)$$

Сильные электролиты, подчиняющиеся правилу (3), включают следующие группы солей:

А) 1—1 сильные электролиты, содержащие катионы Cs^+, Rb^+, K^+ и анионы NO_3^-, ClO_3^- ClO_4^-, MoO_4^- и т. д.

Б) 1—2 сильные электролиты: Tl_2SO_4, Tl_2SeO_4 и т. д.

В) 1, 1 нерастворимые электролиты: $AgCl$, $TlBr$ и т. д.

Г) 2, 2 нерастворимые электролиты: $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, $BaC_2O_4 \cdot H_2O$ и т. д.

Соотношения, выражаемые уравнениями (2) и (3), могут быть выведены из уравнения (1). Когда постоянная K равна единице, то уравнение (1) обращается в (2); когда постоянная k равна нулю,— уравнение (1) переходит в (3).

Хотя вышеизложенные правила являются двумя предельными случаями общего соотношения (1), но, как мы увидим позднее, они применимы для всех солей, если только рассматриваемые соли вполне сходны.

Данные и результаты

Использованные ниже данные по растворимости взяты из International Critical Tables. Они применялись для проверки и подтверждения приведенных выше соотношений. Для любых двух сходных солей DX, EY, согласно соотношению, которому они подчиняются, константа k ($k = C_{DX_{t_1}} - C_{DY_{t_1}}$) или K ($K = C_{DX_{t_1}}/C_{EY_{t_1}}$) сначала определяются из их растворимостей $C_{DX_{t_1}}$, $C_{EY_{t_1}}$ при одной и той же температуре t_1, затем из растворимостей соли EY — $C_{EY_{t_2}}$, $C_{EY_{t_3}}$,... при различных температурах $t_2 t_3$...

вычисляются по уравнению (2) или (3) растворимости соли DX — $C_{DX_{t_2}}$, $C_{DX_{t_3}}$ при тех же температурах.

Вычисленные и экспериментальные данные растворимости, расхождения между ними в процентах и процент ошибки приведены в следующих ниже таблицах.

Все растворимости солей выражены в молях безводной соли на 1000 г воды.

Обсуждение и применимость полученных результатов

Сравнивая вычисленные выше растворимости с экспериментальными величинами для 100 солей, мы видим, что почти всегда среднее отклонение составляет около 2—3%, т. е. лежит в пределах ошибок опыта (процент ошибки в данных по растворимости равен обычно 2—3).

Следовательно, ясно, что изложенные выше два правила растворимости являются точными и пригодными для подсчета растворимостей. Это указывает на то, что мы имеем дело с несколько бо́льшим, чем случайное соотношение.

Так, сильные электролиты, подчиняющиеся соотношению $C_{DX} = C_{EY} + k$, всегда имеют или двухвалентный катион, или одновалентный катион с малым ионным радиусом: Li^+, Na^+ и т. д. Гидратационная способность таких катионов много больше, чем анионов [7, 8, 14]. Можно ожидать, что в концентрированных растворах эти ионы станут доминирующими и будут контролировать молекулы воды [13, 15]. (Такие ионы предшествующими авторами были названы доминирующими ионами.) Для сходных солей, содержащих одинаковые или очень похожие доминирующие ионы, влияние температуры на гидратационную способность может быть одинаковым. Притяжение между ионами и притяжение между ионами и диполями воды может, вероятно, изменяться в одинаковой степени в пределах температурного интервала, в котором они стабильны [17]. Если сходные соли, кроме того, принадлежат к одинаковому валентному типу, содержат анионы со сходной структурой и одно и то же число молекул кристаллизационной воды, то можно предположить, что для них влияние температуры на тепловое движение частиц будет в значительной степени одинаковым. Следовательно, можно ожидать, что их температурные коэффициенты растворимости будут одинаковыми и эти соли будут подчиняться уравнению (2).

Как растворимые, так и нерастворимые электролиты, подчиняющиеся соотношению $C_{DX} = KC_{EY}$, всегда обладают меньшей гидратационной способностью [16, 18]. Даже для сходных солей одинакового валентного типа и со сходной структурой влияние изменения температуры на гидратирование и тепловое движение может быть только похожим, но не равным, так как здесь отсутствуют однородные доминирующие ионы. Сходство влияния температуры на эти факторы для сходных солей может быть выражено коэффициентом пропорциональности между их температурными коэффициентами растворимости. Кроме того, растворимость таких солей при низких температурах мала благодаря малости силы гидратации и сильному притяжению между ионами (деформация ионов обычно имеет место в нерастворимых солях), так что их растворимость при повышении температуры принципиально может быть приписана тепловому движению. Эти постулаты могут, вероятно, служить для объяснения постоянства отношения растворимостей этих солей.

Вышеприведенные правила растворимости могут не только служить для проверки данных по растворимости различных солей, но могут также быть полезными при рассмотрении процессов химической промышленности. Уравнения (2) или (3) (в зависимости от гидратирующей силы неизвестной соли) могут применяться для предсказаний растворимости неизвестных солей при различных температурах, если известна раствори-

Таблица 1

Сильные электролиты, подчиняющиеся правилу: $C_{DX} = C_{EY} + k$

А) 2—2 сильные электролиты

Вещество	Постоянная k		Растворимость при температурах в °С: 0	10	15	20	30	40	Средн. откл., %	Эксп. ошибка, %
$MnO_4 \cdot 7H_2O$	2,55	эксп.	3,53	3,97	4,31				3	1
		выч.	3,58	3,90	4,10					
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	1,62	эксп.	2,60	2,95	3,15	3,36	3,84		2	0,2
		выч.	2,65	2,97	3,17	3,36	3,78			
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	1,14	эксп.	2,20	2,53		2,88	3,30	3,70	2	
		выч.	2,17	2,49		2,88	3,30	3,79		
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	0,65	эксп.		2,06		2,37	2,76		2	3
		выч.		2,00		2,39	2,71			
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0,57	эксп.	1,64	1,95		2,33	2,72	3,14	2	
		выч.	1,60	1,92		2,31	2,73	3,22		
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0	эксп.	1,03	1,35	1,55	1,74	2,16	2,65		2

Б) 2—1 сильные электролиты

Вещество	Постоянная k		Растворимость при температурах, в °С: −20	−10	0	10	20	30	40	Средн. откл., %	Эксп. ошибка, %
$Zn(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1,70	эксп.	5,36		6,10					1	
		выч.	5,37		6,05						
$Co(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1,50	эксп.	5,10	5,43	5,98					2	2
		выч.	5,19	5,50	5,83						
$Ni(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,62	эксп.	4,30	4,60	4,93	5,37	5,94			1	2
		выч.	4,31	4,62	4,97	5,40	5,89				
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,23	эксп.	3,92	4,24	4,61	5,03	5,52	6,08	6,84	0,3	
		выч.	3,92	4,23	4,58	5,01	5,50	6,08	6,90		
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0	эксп.	3,69	4,00	4,35	4,78	5,27	5,85	6,67		2
$CaBr_2 \cdot 6H_2O$	3,00	эксп.			6,2		7,1				
		выч.			6,20		6,95				
$CaJ_2 \cdot 6H_2O$	3,00	эксп.	5,60		6,20		7,00				
		выч.	5,62		6,20		6,95				
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	2,10	эксп.	4,64	4,95	5,35	5,85					
		выч.	4,72	5,00	5,30	5,65					
$NiBr_2 \cdot 6H_2O$	2,00	эксп.			5,1		6,1			1	10
		выч.			5,20		5,95				
$FeBr_2 \cdot 6H_2O$	1,35	эксп.	4,1	4,3	4,6	4,9	5,2	5,6	6,0	2	
		выч.	3,97	4,25	4,55	4,90	5,30	5,77	6,38		
$NiJ_2 \cdot 6H_2O$	0,70	эксп.			4,0		4,7		5,6	3	
		выч.			3,90		4,65		5,73		
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	0,60	эксп.	3,3		3,9		4,6		5,3	3	3
		выч.	3,22		3,80		4,55		5,63		
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0	эксп.	2,62	2,90	3,20	3,55	3,95	4,42	5,03		3
$MnBr_2 \cdot 4H_2O$	0,70	эксп.	5,10		5,8		6,6		7,7	1	10
		выч.			5,74		6,63		7,74		
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	0	эксп.			5,04	5,47	5,93	6,42	7,04		3
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	−0,75	эксп.				4,74	5,18		6,08	2	5
		выч.				4,72	5,18		6,29		

Продолжение табл. 1

Вещество	Постоянная k		Растворимость при температурах, в °C							Средн. откл., %	Эксп. ошибка, %
			−20	−10	0	10	20	30	40		
$Zn(ClO_3)_2 \cdot 4H_2O$	3,10	эксп.					8,62	9,00	9,62	2	
		выч.					8,54	9,06	9,85		
$Co(ClO_3)_2 \cdot 4H_2O$	2,60	эксп.					8,02	8,56	9,37	0,2	2
		выч.					8,04	8,55	9,33		
$Cu(ClO_3)_2 \cdot 4H_2O$	1,60	эксп.	5,58	5,88	6,22	6,62	7,06	7,60	8,18	1	3
		выч.			6,24	6,60	7,04	7,56	8,35		
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	0	эксп.			4,64	5,00	5,44	5,96	6,75		3

Вещество	Постоянная k		Растворимость при температурах, в °C								Средн. откл., %	Эксп. ошибка, %
			0	20	40	50	60	70	80	100		
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0,52	эксп.	5,50	5,76	6,08		6,39				0,5	2
		выч.	5,51	5,77	6,07		6,36					
$MgBr_2 \cdot 6H_2O$	0	эксп.	4,99	5,25	5,55		5,84					
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	0	эксп.	2,81	3,33	4,13		5,24					2
$SrBr_2 \cdot 6H_2O$	0,80	эксп.	3,46	4,00	4,64		5,42				3	3
		выч.	3,41	3,95	4,73		5,84					
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	0	эксп.	1,52	1,72	1,94	2,09				2,82		
$BaBl_2 \cdot 2H_2O$	1,68	эксп.	3,1	3,4	3,7	3,85				4,6	3	5
		выч.	3,20	3,40	3,62	3,77				4,50		
$BaJ_2 \cdot 2H_2O$	4,11	эксп.				6,20				6,93	0	3
		выч.				6,20				6,93		
$MnCl_2 \cdot 2H_2O$	1,30	эксп.					8,65	8,80		9,24	1	3
		выч.					8,60	8,69		9,26		
$FeCl_2 \cdot 2H_2O$	0	эксп.						7,32		7,99	1	5
		вып.						7,39		7,96		
$CoCl_2 \cdot 2H_2O$	0	эксп.					7,30	7,39	7,52	7,96		3
$NiCl_2 \cdot 2H_2O$	−1,0	эксп.							6,7	6,8	3	3
		выч.							6,52	6,96		
ZnJ_2	11,70	эксп.	13,45	13,63		14,28				15,94	3	3
		выч.	13,86	14,01		14,35				15,18		
CdJ_2	0	эксп.	2,16	2,32		2,65				3,48		1

В) 1—2 сильные электролиты

Вещество	Постоянная k		Растворимость при температурах, в °C							Средн. откл., %	Эксп. ошибка, %
			0	10	20	40	60	80	100		
$NaMoO_4 \cdot 2H_2O$	0,70	эксп.			3,16	3,28	3,50	3,76	4,06	1	
		выч.			3,19	3,33	3,53	3,79	4,02		
$NaWO_4 \cdot 2H_2O$	0	эксп.	2,43		2,49	2,63	2,83	3,09	3,32		2
$NaSeO_4$	0,92	эксп.				4,35	4,10	3,93	3,86	1	3
		выч.				4,32	4,11	3,97	3,89		
$NaSO_4$	0	эксп.				3,40	3,19	3,05	2,97		1
Cs_2SO_4	3,10	эксп.	4,62		4,93	5,23			6,23	1	1
		выч.	4,46		4,89	5,30			6,26		
Rb_2SO_4	0	эксп.	1,36		1,79	2,20			3,16		1

Продолжение табл. 1

	Постоянная k		Растворимость при температурах в °C					Средн. откл., %	Эксп. ошибка, %
			0	10	20	40	80		
K_2SO_3	6,10	эксп.	6,68		6,74	6,81		3	1
		выч.	6,52		6,74	6,95			
K_2CO_3	5,60	эксп.		6,15	6,21	6,44		0,5	
		выч.		6,13	6,24	6,45			
K_2SeO_4	4,38	эксп.	4,88		5,00	5,13		2	5
		выч.	4,80		5,02	5,23			
K_2CrO_4	2,57	эксп.	2,96		3,22	3,49		1	1
		выч.	2,99		3,21	3,42			
K_2SO_4	0	эксп.	0,42	0,53	0,64	0,85			
$Li_2SO_4 \cdot H_2O$	0	эксп.	3,18		3,12		2,64		
Li_2MoO_4 0,75H_2O	1,56	эксп.	4,74		4,63		4,24	1	3
		выч.	4,74		4,68		4,20		

Г) 1—1 сильные электролиты

Вещество	Постоянная k		Растворимость при температурах, в °C								Средн. откл., %	Эксп. ошибка, %
			0	20	30	40	50	60	80	100		
$NaOH \cdot H_2O$	17,0	эксп.	24,2	27,2	29,6	32,2					5	
		выч.	25,6	27,4	28,3	29,4						
$NaClO_4 \cdot H_2O$	5,8	эксп.		15,5			20,2				5	
		выч.		16,1			19,3					
$NaNO_2$	1,70	эксп.	10,5	12,0		13,9		16,5			5	
		выч.	10,3	12,0		14,1		16,4				
$NaNO_3$	0	эксп.	8,62	10,3	11,3	12,4	13,5	14,7	17,4	20,6		2
NaH_2PO_4	0	эксп.						14,9	17,2	20,7	2	0,5
		выч.						14,7	17,4	20,6		
$NaClO_3$	—1,20	эксп.	7,5	9,2		11,1		13,4	16,1	19,4	1	3
		выч.	7,42	9,10		11,2		13,5	16,2	19,4		

Вещество	Постоянная k		Растворимость при температурах, в °C							Средн. откл., %	Эксп. ошибка, %
			—20	—10	0	20	30	40	50		
$NaJ \cdot 2H_2O$	3,20	эксп.		10,2	10,7	11,98		13,8	15,1	2	2
		выч.		10,5	10,9	11,97		13,5	14,7		
$NaBr \cdot 2H_2O$	0	эксп.	6,98	7,32	7,71	8,77		10,3	11,3		2
$NaCl \cdot 2H_2O$	—1,63	эксп.	5,28	5,69	6,10					0,5	0,5
		выч.	5,35	5,69	6,08						

Продолжение табл. 1

Вещество	Постоянная k		Растворимость при температурах в °С: 0	20	30	40	60	80	100	Средн. откл., %	Эксп. ошибка, %
NaJ	13,3	эксп.						19,8	20,2	0,5	2
		выч.						19,8	20,0		
NaBr	5,1	эксп.					11,4	11,6	11,8	0,5	2
		выч.					11,4	11,6	11,8		
NaCl	0	эксп.		6,13		6,22	6,33	6,50	6,70		0,5
KNO_2	0	эксп.	32,9	35,5	37,0	38,4	41,7	44,9	48,2		3
							35,6	38,7	42,1	0	1
$KAc\cdot 1/2H_2O$	— 6,1	эксп.					35,6	38,8	42,2		
		выч.									
$KAc\cdot 3/2H_2O$	—10,0	эксп.	22,1	26,6	29,0					4	1
		выч.	22,9	25,5	27,0						
$KOH\cdot H_2O$	—16,0	эксп.					26,0	28,4	31,6	2	2
		выч.					25,7	28,9	32,2		
$KOH\cdot 2H_2O$	—15,5	эксп.	17,3	19,9	22,5					2	2
		выч.	17,4	20,0	21,5						

Вещество	Постоянная k		Растворимость при температурах в °С: 0	10	20	30	40	60	80	100	Средн. откл., %	Эксп. ошибка, %
KJ	3,26	эксп.	7,72	8,18	8,63	9,10	9,55	10,5		12,5	1	2
		выч.	7,73	8,23	8,68	9,14	9,57	10,4		12,1		
KBr	0	эксп.	4,49	4,97	5,42	5,88	6,31	7,15		8,84		1
$LiCl\cdot H_2O$	0	эксп.			18,8	20,0	21,2	24,0	27,1	30,7		5
								25,5	27,5	30,5	3	10
$LiBr\cdot H_2O$	0,3	эксп.						24,3	27,4	31,0		
		выч.				20,1	21,5	25,6			3	3
$LiNO_3\cdot 1/2HO_2$	0,3	эксп.				20,3	21,5	24,3				
		выч.							29,6	33,9	2	3
$LiNO_3$	2,5	эксп.							29,6	33,2		
		выч.										
$LiHCO_2\cdot H_2O$	—11,4	эксп.			7,6		9,4	12,4			3	2
		выч.			7,4		9,8	12,6				
CsAc	14,9	эксп.	49,4				55,5		65,9		0,5	2
		выч.	49,2				55,6		66,1			
RbAc	0	эксп.	34,3				40,7		51,2			2

Сильные электролиты, подчиняющиеся второму правилу: $C_{DX}/C_{EY} = K$

А) 1—1 растворимые сильные электролиты

Вещество	Постоянная k		Растворимость при температурах в °C: 0	20	30	40	50	60	80	100	Средн. откл. %	Эксп. ошибка %
KNO_3	1,00	эксп.	1,30	3,08	4,47	6,22	8,42	10,89	16,78	24,50		2
$RbNO_3$	1,24	эксп.	1,33	3,65	5,55	7,90	10,6	13,6	21,1	30,50	1	2
		выч.	1,62	3,85	5,55	7,77	10,2	13,6	20,9	30,5		
$CsNO_3$	0,416	эксп.	0,47	1,26	1,86	2,61	3,50	4,52	6,92	10,10	1	3
		выч.	0,54	1,28	1,86	2,58	3,52	4,52	6,96	10,18		
$KClO_3$	0,185	эксп.	0,27	0,582	0,828	1,156		2,02	3,13	4,61	1	3
		выч.	0,24	0,572	0,828	1,158		2,02	3,12	4,55		
$KBrO_3$	0,121	эксп.	0,186	0,426		0,86		1,32	2,01		6	5
		выч.	0,157	0,373		0,76		1,32	2,03			

Вещество	Постоянная k		Растворимость при температурах в °C: 0	10	20	30	40	50	60	80	Средн. откл., %	Эксп. ошибка, %
$CsClO_3$	1,00	эксп.	0,114	0,178	0,293	0,445	0,642	0,900	1,21	2,13		2
$RbClO_3$	1,065	эксп.	0,127	0,201	0,319	0,474	0,680	0,946	1,32	2,26	3	3
		выч.	0,122	0,190	0,313	0,474	0,685	0,96	1,29	2,27		
$RbBrO_3$	0,374	эксп.				0,166	0,238				1	1
		выч.				0,166	0,240					
$KClO_4$	0,408	эксп.	0,052	0,078	0,121	0,182	0,268	0,376	0,568			
		выч.	0,047	0,073	0,120	0,182	0,263	0,368	0,495			
$CsClO_4$	0,250	эксп.		0,043	0,069	0,111	0,165	0,229	0,315	0,600	4	2
		выч.		0,044	0,073	0,111	0,160	0,225	0,302	0,53		
$RbClO_4$	0,187	эксп.		0,0345	0,053	0,083	0,132	0,192	0,262		6	5
		выч.		0,0333	0,055	0,083	0,120	0,168	0,226			
$RbMnO_4$	0,178	эксп.	0,020	0,035	0,053	0,079	0,113	0,159	0,229		1	5
		выч.	0,020	0,032	0,053	0,079	0,114	0,160	0,215			
$CsMnO_4$	0,0328	эксп.	0,0037	0,0058	0,0092	0,0146	0,0216	0,0333			2	
		выч.	0,0037	0,0058	0,0096	0,0146	0,0212	0,0296				
$TlClO_3$	1,00	эксп.		0,090	0,137	0,210	0,302		0,640			4
$TlNO_3$	2,60	эксп.		0,239	0,353	0,535	0,795		1,73		2	
		выч.		0,234	0,357	0,545	0,787		1,67			
$TlClO_4$	3,00	эксп.		0,465	0,415	0,630	0,910		1,72		2	
		выч.		0,270	0,411	0,630	0,906		1,92			

Б) 1—2 сильные электролиты

Вещество	Постоянная k		Растворимость при температурах в °C: 10	20	30	40	60	80	Средн. откл., в %	Эксп. ошибка, %
$TlSeO_4$	1,00	эксп.	0,040	0,051	0,064	0,080	0,114	0,154		3
$TlSO_4$	1,90	эксп.	0,0730	0,0962	0,1226	0,152	0,216	0,290	1	1
		выч.	0,0760	0,0970	0,122	0,152	0,216	0,292		
$TlCO_3$	2,33	эксп.	0,094	0,118	0,147	0,183	0,267	0,363	1	10
		выч.	0,094	0,119	0,145	0,186	0,266	0,360		

В) 1—1 нерастворимые сильные электролиты

Вещество	Постоянная k	Растворимость $C \cdot 10^4$ *M* при температурах в °C						Средн. откл. %
			5	10	15	20	25	
AgCl	1,00	эксп.	4,77	6,24	7,91	10,01	13,04	
TlBr	166	эксп.		1034	1310	1650	1980	1
		выч.		1035	1310	1658	2150	
TlJ	186	эксп.		111	147	191,4	244	3
		выч.		116	147	186	242	
$AgJO_3$	15,3	эксп.		98	121	149	181	4
		выч.		95	121	154	199	

Г) 2—2 нерастворимые электролиты

Вещество	Постоянная k	Растворимость $C \cdot 10^4$ *M* при температурах в °C						Средн. откл. %
			5	10	15	20	25	
$BaSO_4$	1,00	эксп.	7,80	8,35	9,15	9,9	10,8	
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	4,56	эксп.	35,1	38,1	41,7	44,7	48,4	2
		выч.	35,6	38,1	41,7	45,2	49,4	
SrC_2O_4	27,1	эксп.	204	219	248	269	296	3
		выч.	211	226	248	268	296	
$BaC_2O_4 \cdot H_2O$	33,6	эксп.	248	275	307	340	376	2
		выч.	261	280	307	334	368	

мость при одной температуре. Это достигается сравнением с известными данными по растворимости сходной соли при различных температурах.

Автор благодарит своего учителя Д. К. Ву за полезные советы и помощь.

Выводы

В этой статье обработаны сотни данных по растворимости сильных электролитов. Получены два общих правила. 1) При одной и той же температуре разность между растворимостями любых двух сходных солей, содержащих сильно гидратированные ионы, является постоянной внутри температурного интервала, в котором они стабильны (для гидратов обычно между —20° и +40°), т. е. $C_{DX} = C_{EY} + k$.

2) При одной и той же температуре, отношение растворимостей двух любых сходных солей, содержащих слабо гидратированные ионы и обладающих сложной структурой, является постоянным в области средних температур (от 0 до 100° С), т. е. $C_{DX}/C_{EY} = K$.

Национальный университет провинции Чжецзян, Ханчжоу, Китайская народная республика

Поступила 14.VI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Hildebrand и др., Journ. Amer. Chem. Soc., 38, 1452, 1916; J. Chem. Phys., 1, 817, 1933.
2. Kendall и др., J. Amer. Chem. Soc., 43, 979, 1470, 1481, 1853, 1921.
3. Scatchard, Chem., Rev., 8, 321, 1932.

4. Е. Познер, Журн. физ. химии, 20, 213, 1946.
5. Williamson, Trans. Farad. Soc., 40, 421, 1944.
6. Butter, Z. phys. Chem., 113, 279, 1924.
7. Latimer, J. Amer. Chem. Soc., 45, 2803, 1923; 48, 1234, 1926.
8. Webb, J. Amer. Chem. Soc., 48, 2600, 1926.
9. Н. А. Шилов и М. Л. Чепеловецкий, Журн. РФ-ХО, 58, 1203, 1926; Z. phys. Chem., 123, 248, 1926.
10. С. С. Уразовский, Укр. хем. ж., 4, научн. часть, 7, 1929.
11. Heimerzheim, J. Chem. Educ., 18, 377, 1941.
12. Campbell, J. Chem. Educ., 25, 525, 1946.
13. Scott, J. Phys. Chem., 33, 1000, 1929.
14. Born, Z. f. Phys., 45, 1940
15 Fajans, Naturwissensch., 9, 2, 1921; 11, 165, 1923.
16. Fajans, Z. Kristall., 61, 18, 1925; 66, 321, 1928.
17. Fiock, Rodebush, J. Amer. Chem., Soc., 48, 2522, 1926.
18. Herzfeld, Fischer, Z. Electrochem., 26, 460, 1922.

ВИДОИЗМЕНЕННАЯ ТЕОРЕМА СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ И ПРОВЕРКА ЕЕ ДЛЯ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ. II

Ш. Д. Заалишвили

Работы в области теоремы соответственных состояний до сих пор ограничивались исследованием чистых веществ, за исключением работ Камерлинг Оннеса и Кейя, которые применили теорему соответственных состояний к газовым растворам. Это объясняется тем, что для применения теоремы соответственных состояний к газовым растворам необходимо иметь способ расчета приведенных параметров.

Для расчета приведенных величин для смесей применяются их критические константы, не имеющие ничего общего с критическими константами чистого газа.

Кей [1] предложил чисто эмпирический метод, для применения которого мы должны иметь в своем распоряжении экспериментальные данные $p - V - T$ в большом интервале температур и давлений.

Мы попытались применить наш метод к газовым растворам, для чего надо газовую смесь определенного состава рассматривать как чистое вещество и оперировать вторым вириальным коэффициентом газовой смеси.

Рассмотрим бинарные газовые смеси 1—2, для которых молярные доли газа 1 равны N_1', N_1'', N_1''' и т. д.

Для каждого состава газовой смеси надо вычислить значения второго вириального коэффициента для ряда температур таким же способом, как и в случае чистых газов.

Обозначим второй вириальный коэффициент для смеси через $B_m(T, N)$.

Для проверки надежности вычисленных нами значений второго вириального коэффициента для смеси мы применили уравнение [2]

$$B_m = B_{11}N_1^2 + 2B_{12}N_1N_2 + B_{22}N_2^2, \tag{1}$$

где B_{11}, B_{12}, B_{22} являются функциями только температуры. Для разных составов газовой смеси мы должны получить одинаковые значения B_{12} при данной температуре. В противном случае необходимо усреднить разумным образом значение B_{12} и произвести перерасчет значений второго вириального коэффициента смеси. На практике в значения второго вириального коэффициента газовой смеси необходимо внести поправку, размер которой зависит от точности экспериментального определения данных $p - V - T$ газовой смеси при низких давлениях.

Если в случае чистых газов мы вычисляли в отдельности значения коэффициентов α, β, γ, то в случае газовых смесей мы будем иметь дело только с произведениями $(\gamma T_c)_m$, $(\beta V_c)_m$, $(\alpha P_c)_m$, — псевдокритическими константами газовых смесей. Взяв, как и в случае чистых газов, в качестве стандартного газа азот и меняя значения $(\gamma T_c)_m$ смеси таким образом, чтобы получилась прямая линия на графике $B_m = \varphi(B_0)$, можно определить

значение $(\beta v_c)_m$ для газовой смеси таким же путем, как для чистых газов, на основе общего уравнения

$$B_m(\tau T_{mc}) = \frac{(\beta v_c)_m}{\beta v_c} B(\tau\gamma T_c), \tag{2}$$

где $\tau_{mc} = (\gamma T_c)_m$; γT_c и βV_c, — псевдокритические константы для некоторого чистого газа.

По значениям $(\gamma T_c)_m$ и $(\beta V_c)_m$ можно определить значение $(\alpha P_c)_m$ из соотношения

$$\frac{(\alpha P_c)_m (\beta V_c)_m}{(\gamma T_c)_m} = \text{const}. \tag{3}$$

В дальнейшем остается применять принцип соответственных состояний с использованием значений псевдокритических констант газовой смеси и наносить соответствующие кривые на график P_r — $1/V_r$ вполне аналогичным образом, как для чистых газов.

Для проверки наших соображений мы использовали экспериментальные данные Сейджа и Леси для смесей; метан—этан, метан—углекислый газ, этан — углекислый газ, метан — пропан, метан — н.-бутан, метан—н.-пентан.

Проверка теоремы соответственных состояний для смесей углеводородов

Система метан — этан. Для проверки метода была использована работа [3], в которой охватывается интервал температур 294,2÷360,9° К и давлений до 306,2 атм. Нами были рассмотрены три состава, а именно, смеси, содержащие 38,96, 50,72 и 80,06% мол. метана.

Мы вычислили значения второго вириального коэффициента газовой смеси для каждого состава и для каждой исследуемой температуры. Эта задача в большинстве случаев была осложнена недостаточной точностью экспериментальных данных. Впоследствии для каждой температуры для всех составов мы определили значения B_{12} и выбрали наиболее вероятные из них. По этим значениям мы перерассчитали все предварительные значения второго вириального коэффициента газовой смеси. Приводим окончательные данные в табл. 1.

Таблица 1

Второй вириальный коэффициент для системы метан — этан, см³/моль

T° K	Молярный процент метана							
	0	31,92	38,96	50,72	80,06	91,66	100,0	
				$-B_m$				$-B_{12}$
294,2	177,4	135,5	126,2	110,6	71,3	55,6	44,3	112,3
310,9	160,4	123,1	114,7	100,4	63,9	49,0	38,3	103,3
327,5	146,0	111,9	104,1	90,9	57,0	43,1	33,1	93,9
344,2	132,4	101,5	94,4	82,2	50,8	37,8	28,4	85,6
360,9	120,2	91,8	85,3	74,1	45,0	32,9	24,1	77,6
377,5	109,4	83,5	77,5	67,1	39,9	28,5	20,2	70,8
394,2	99,0	76,0	70,5	60,9	35,4	24,5	16,5	65,4

Для вторых вириальных коэффициентов для чистых газов, метана и этана, были взяты те значения, которые мы уже приводили раньше в соответствующих таблицах для чистых газов, с тем незначительным изме-

нением, что здесь была принята во внимание линейная зависимость между этими коэффициентами и вторым вириальным коэффициентом азота, которая в этих частных случаях соблюдается в широких пределах.

Значения псевдо-критических констант смеси приводим в сводной табл. 2, где помещены значения псевдо-критических констант и для других изученных нами смесей.

Для смеси с 38,96% мол. метана приводим график для одной приведенной температуры (рис. 1), на котором сопоставлены объемные данные исследуемой смеси с соответствующей приведенной изотермой метана.

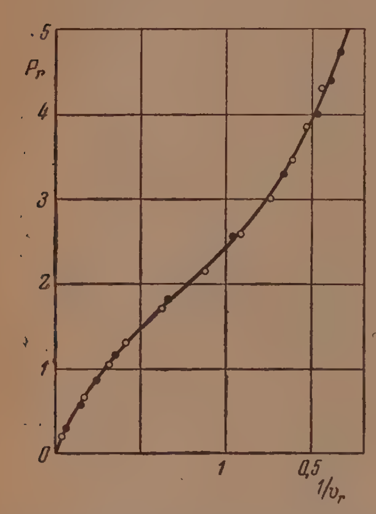


Рис. 1. Данные $p-V-T$ в приведенных координатах для смеси метан — этан (38,96% мол. метана) при $\tau_r = 1{,}211$. Светлые кружки — CH_4; черные кружки — $CH_4 - C_2H_6$

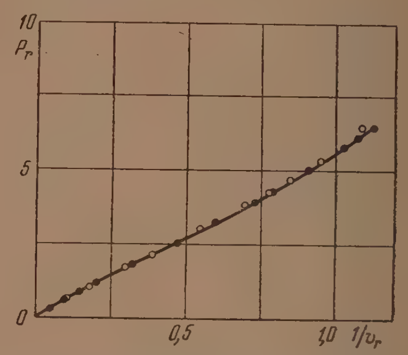


Рис. 2. Данные $p-V-T$ в приведенных координатах для смеси метан — этан (80,06% мол. метана) при $\tau_r = 1{,}764$. Светлые кружки — CH_4; черные кружки — $CH_4 - C_2H_6$

Для смеси 80,06% мол. приводим рис. 2 для приведенной температуры 1,764.

По нашему мнению, одна из главных причин расхождения между значениями псевдокритической температуры T_{mc} смеси, вычисленной по данным второго вириального коэффициента смеси, с одной стороны, и по данным $p-V-T$, с другой, лежит, главным образом, в неточности экспериментальных данных $p-V-T$ при низких давлениях, по которым вычислены значения второго вириального коэффициента.

Таблица 2

Псевдокритические константы для смесей метан — этан

Молярный процент метана	T_{mc}, °K	$(\beta v_c)_m$, cm³/моль	$(\alpha P_c)_m$, атм
0,0	303,7	148,5	48,95
38,96	270,3	138,7	46,70
50,72	259,6	131,5	47,30
80,06	223,4	113,5	47,15
100,0	192,9	99,10	46,62

Псевдокритическая температура весьма чувствительна к изменениям второго вириального коэффициента, и поэтому не следует удивляться тому, что значение псевдокритической температуры смеси, вычисленное по значениям второго вириального коэффициента, должно быть уточнено и исправлено по экспериментальным данным $p-V-T$. Мы проанализировали также систему метан — углекислый газ [4] и использовали для проверки нашего метода данные, охватывающие интервал температур 310,9°— 510,8° K и давлений до 80,4 атм.

Интерес к исследованию указанной системы был вызван прежде всего наличием совершенно различных значений второго вириального коэффициента для углекислого газа и тем обстоятельством, что точки на графике $B_m = \varphi(B_0)$ не ложатся на прямую, удовлетворяющую данным $p — V — T$. Это обстоятельство, которого мы не ожидали, так как чистые метан и углекислый газ хорошо подчиняются принципу соответственных состояний, осталось до конца, несмотря на наши старания, непонятным и необъясненным. Мы сделали попытки определить значения второго вириального коэффициента углекислого газа разными путями для сравнения результатов. Мы рассчитали второй вириальный коэффициент для углекислого газа по уравнению Битти-Бриджемена [5] в его вириальной форме, по данным $p — V — T$ Сейджа и Леси [4] и сравнивали с данными Михельса [6].

Для представления результатов приводим рис. 3 для одного состава смеси 20,36% мол. метана, по которому можно судить о расхождении значений псевдокритической температуры, вычисленных по данным $p — V — T$ и по вириальному коэффициенту.

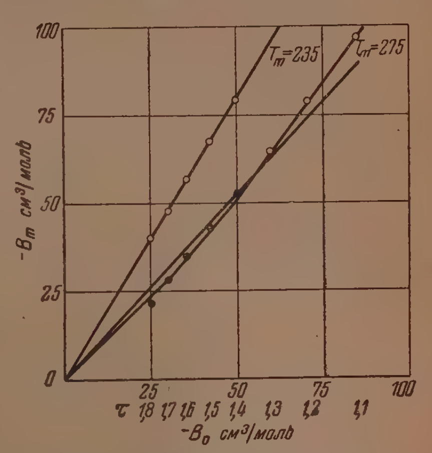


Рис. 3. Прямолинейная зависимость между значениями вторых вириальных коэффициентов азота и смеси метан — углекислый газ (20,36% мол. метана) (BI_0 для углекислого газа по Михельсу)

Система этан — углекислый газ. Данные [7] для системы этан — углекислый газ послужили хорошим материалом для проверки метода. Исследованный интервал давлений до 680, 4 атм и температур 310,9÷510, 8°K. Нами были проведены вычисления для смесей следующих составов: 33,13, 51,32 и 67,63% мол. этана.

При расчетах вторых вириальных коэффициентов смеси мы пользовались значениями второго вириального коэффициента для углекислого газа по Сейджу и Леси; эти значения были сглажены очень незначительно, поскольку рассчитанные точки, за редким исключением, очень хорошо согласовались между собой. Отметим также, что для данной системы мы имеем незначительные колебания значений B_{12} для разных составов.

Воспользовавшись усредненными значениями B_{12}, мы вычислили окончательные значения вторых вириальных коэффициентов газовых смесей (табл. 3).

Таблица 3

Вторые вириальные коэффициенты смесей этан — углекислый газ, см³/моль

T° K	Молярный процент этана						
	0,0	17,77	33,13	51,32	67,63	100,0	
				$-B_m$			$-B_{12}$
310,9	105,4	106,5	110,5	118,9	129,7	160,4	103,4
344,2	84,4	86,8	91,0	98,6	107,8	132,4	87,5
377,5	66,3	69,7	74,1	81,7	89,0	109,4	73,3
410,9	51,6	55,3	59,6	66,0	72,8	89,6	60,4
444,2	40,2	43,6	47,4	53,1	59,1	74,0	48,2
477,5	31,4	33,9	37,1	42,1	47,6	61,6	37,0
510,8	24,0	25,6	28,1	32,4	37,5	51,0	26,6

Значения вторых вириальных коэффициентов для этана в данном интервале температур слегка исправлены согласно линейной зависимости между ними и вторыми вириальными коэффициентами для азота.

В данном случае значение псевдокритической температуры смеси, вычисленное на основании линейной зависимости вириальных коэффициентов смеси и азота, хорошо согласуется со значениями псевдокритической температуры смеси, выведенной по данным $p - V - T$.

Приводим значения псевдокритических констант для трех составов газовой смеси (табл. 4).

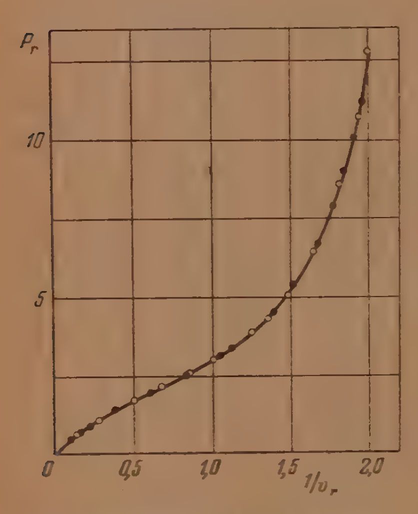
Таблица 4

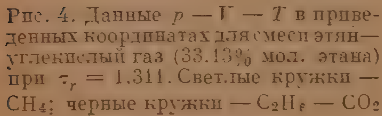
Псевдокритические константы для смесей этан — углекислый газ

Молярный процент этана	T_{mc}, °K	$(\beta v_c)_m$, см³/моль	$(\alpha P_c)_m$, атм
33.13	287.9	113.5	60,76
51.32	288.9	123.4	56.09
67.63	292.4	132.4	52.93
100,0	303,7	148,5	48,95

Для иллюстрации метода приводим соответствующие графики для каждого состава: для газовой смеси с 33, 13% мол. этана, рис. 4; для смеси с 51,32% мол. этана, рис. 5; для смеси с 67,63% мол. этана, рис. 6.

Как можно убедиться из рассмотрения рисунков для всех составов, приведенные изотермы, построенные на основании рассчитанных нами значений псевдокритических констант смесей, отлично совпадали с соответствующими изотермами метана.




Рис. 4. Данные $p - V - T$ в приведенных координатах для смеси этан—углекислый газ (33.13% мол. этана) при $\tau_r = 1.311$. Светлые кружки — CH_4; черные кружки — $C_2H_6 - CO_2$

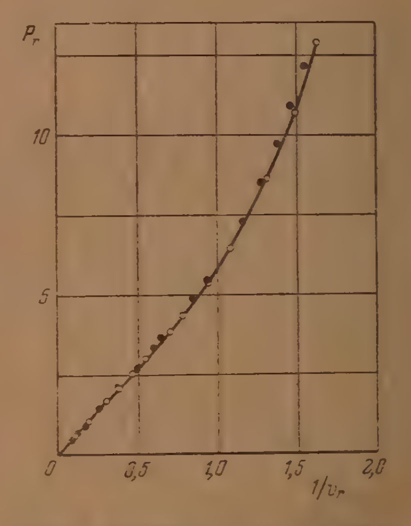


Рис. 5. Данные $p - V - T$ в приведенных координатах для смеси этан - углекислый газ (51.32 мол. этана) при $\tau_r = 1.768$. Светлые кружки — CH_4; черные кружки — $C_2H_6 - CO_2$.

Нами были также рассмотрены система метан—пропан [8] и система метан — н.-бутан [9, 10, 11].

Наконец, среди природных углеводородных смесей были рассмотрены смеси системы метан — н.-пентан [12, 13].

Результаты для смеси 98,25% мол. метана еще раз подтверждают хорошее подчинение чистого н.-пентана предлагаемому способу расчета. Приводим соответствующий рис. 7.

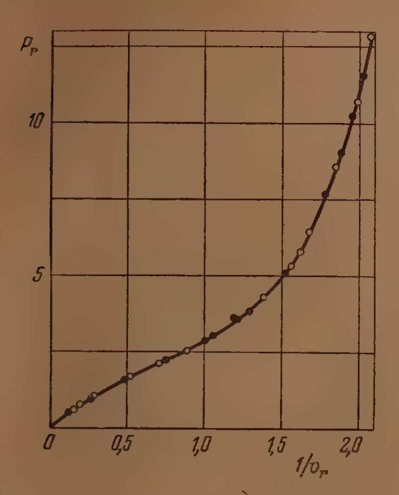


Рис. 6. Данные p—V—T в приведенных координатах для смеси этан—углекислый газ (67,63% мол. этана) при $\tau_r = 1{,}291$. Светлые кружки CH_4; черные кружки C_2H_6 —CO_2

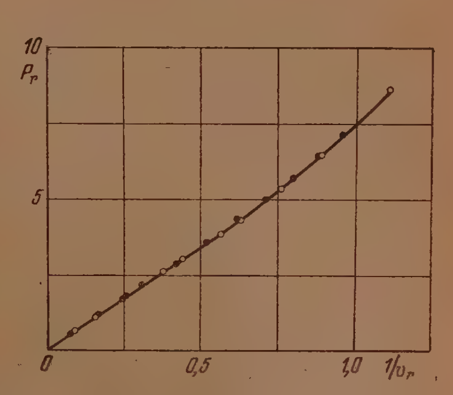


Рис. 7. Данные p — V — T в приведенных координатах для смеси метан — н.-пентан при $\tau_r = 2{,}048$. Светлые кружки — CH_4; черные кружки — CH_4 — nC_5H_{12}

Выводы

После проверки метода на пятнадцати газовых смесях мы пришли к следующим заключениям:

система метан — этан подчиняется удовлетворительно новому методу с ошибкой в определении псевдокритических констант в пределах 10—15%, вызванной, вероятно, чувствительностью метода к колебаниям значений второго вириального коэффициента смеси, вычисляемых по экспериментальным данным p — V — T при низких давлениях.

Система метан — углекислый газ дала неудовлетворительные результаты, несмотря на неоднократные попытки применить значения второго вириального коэффициента углекислого газа, полученные по данным разных авторов. Весьма трудно объяснить причину такого отклонения данной системы от правила. Нельзя искать причину в самом углекислом газе, поскольку последний в смесях с этаном дает весьма хорошие результаты.

Система этан — углекислый газ для всех составов дала прекрасные результаты, подтверждение метода для этой системы очень характерное. Для системы метан — н.-бутан данные p — V — T недостаточны для газовой фазы, и для смесей, содержащих менее 90% мол. метана, нельзя получить вообще удовлетворительного совпадения кривых.

Система метан — н.-пентан подчиняется хорошо правилу при больших концентрациях метана.

Предложенный метод расчета p — V — T для чистых газов может быть применен для газовых смесей метан — углеводород при больших разбавлениях их метаном и при достаточно высоких температурах (300—500°К), в области высоких давлений.

Если иметь в распоряжении одну или две надежные экспериментальные точки p — V — T для исследуемой смеси при давлениях 200—300 атм, можно с успехом ввести необходимые поправки в рассчитанные значения псевдокритических констант и применить их для предсказания зави-

симости $p - V - T$ для смесей в широком интервале температур при высоких давлениях.

Приношу искреннюю благодарность академику Н. Д. Зелинскому за постоянный интерес к изложенным исследованиям.

Горьковский политехнический институт
им. А. А. Жданова

Поступила
29.VI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Kay, Ind. Eng. Chem., 28, 1014, 1936.
2. Fowler, Statistical Mechanics, Cambridge, 1936.
3. Sage a. Lacey, Ind. Eng. Chem., 31, 1497, 1939.
4. Reamer, Olds, Sage a. Lacey, Ind. Eng. Chem., 36, 88, 1944.
5. Weber, Thermodynamics for Chemical Engineers, 1939.
6. Michels a. Michels, Proc. Roy., Soc., A. 153, 201, 1935.
7. Reamer, Olds, Sage a. Lacey, Ind. Eng. Chem., 37, 688, 1945.
8. Sage, Lacey a. Schaafsma, Ind. Eng. Chem., 26, 214, 1934.
9. Nederbragt, Ind. Eng. Chem., 30, 587, 1938.
10. Saage, Hicks a. Lacey, Ind. Eng. Chem., 32, 1085, 1940.
11. Sage, Budenholzer a. Lacey, Ind. Eng. Chem., 32, 1262, 1940.
12. Taylor, Wald, Sage a. Lacey, Oil Gas J., 38 (10), 46, 1939.
13. Sage, Reamer, Olds a. Lacey, Ind. Eng. Chem., 34, 1942.

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ПАРОВ НА СИЛИКАГЕЛЕ

Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев и К. Д. Щербакова

Особенности химического строения поверхности силикагеля

Химический состав силикагеля выражается формулой SiO_2 nH_2O, причем количество воды в различных образцах колеблется обычно от весьма малых величин до приблизительно пяти процентов. Изучая строение силикагеля, Киселев в 1936 г. [1] пришел к заключению, что его можно рассматривать, как продукт конденсации ортокремневой кислоты, образующейся при омылении ее ортоэфиров и галоидангидрида или при гидролизе различных ее солей. Вода, входящая в состав геля, расположена на поверхности по схеме:

$$\begin{array}{ccccc} OH & & OH & & OH \\ | & & | & & | \\ -Si- & O & -Si- & O & -Si- \\ | & & | & & | \end{array} \qquad (1)$$

При нагревании силикагеля происходит потеря структурной воды, приводящая к дегидратации поверхности* либо без изменения ее величины

$$\begin{array}{ccccccc} OH & & OH & & OH & & OH \\ | & & | & & | & & | \\ -Si- & O & -Si- & O & -Si- & O & -Si- \\ | & & | & & | & & | \end{array} \rightarrow H_2O + \begin{array}{ccccccc} OH & & & & & & OH \\ | & & & O & & & | \\ -Si- & O & -Si & & Si- & O & -Si- \\ | & & | & O & | & & | \end{array}, \qquad (2)$$

либо с ее уменьшением:

$$\begin{array}{c} | \\ -Si-OH \\ | \end{array} + \begin{array}{c} | \\ HO-Si- \\ | \end{array} \rightarrow H_2O + \begin{array}{ccc} | & & | \\ -Si- & O & -Si- \\ | & & | \end{array}. \qquad (3)$$

По последней схеме выделение воды происходит в особенности при высоких температурах, выше 300—500° С [2, 3]. Эта теория строения скелета силикагеля нашла недавно полное подтверждение в работах Н. Г. Ярославского [4] и Л. Н. Курбатова и Г. Г. Неуймина [5] по исследованию пористого стекла и силикааэрогеля методом инфракрасной спектроскопии.

В связи с приведенными выше схемами дегидратации силикагеля представляет большой интерес исследование адсорбции на нем паров воды, которая может быть связана с химической гидратацией его поверхности.

Изучая адсорбцию паров воды на силикагеле, Рао [6] обнаружил необратимый гистерезис в области малых относительных давлений, связанный с частично необратимой сорбцией воды силикагелем. Это явление подробно исследовал С. П. Жданов [7] в случае адсорбции воды пористыми стеклами. Он пришел к заключению, что предложенная в работе [1] реакция

* Эта схема указывает лишь общее направление реакции и не учитывает кристаллохимических особенностей строения поверхности силикагеля [12]. В частности, выделение воды может происходить не за счет соседних гидроксильных групп; возможно образование на поверхности ненасыщенных связей. Эти вопросы подлежат дальнейшему изучению.

дегидратации поверхности силикагеля, соответствующая схеме (2), при низких температурах и избытке водяного пара протекает в обратном направлении:

$$\left\rangle Si \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix} Si \right\langle + H_2O \rightarrow -\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{Si}}}-O-\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{Si}}}- . \qquad (4)$$

Изучая адсорбцию метилового спирта тонкопористым силикагелем [8], мы также встретились с частично необратимой сорбцией. Последняя была предположительно объяснена образованием поверхностных эфиров метилового спирта и силикагеля по схеме:

$$-\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{Si}}}-O-\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{Si}}}- + CH_3OH \rightarrow -\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{Si}}}-O-\underset{|}{\overset{OCH_3}{\overset{|}{Si}}}- + H_2O. \qquad (5)$$

Опыты К. В. Топчиевой и А. П. Баллод [9] с силикагелем, алюмосиликагелем и алюмогелем, повидимому, подтверждают это предположение.

Таким образом, наличие $-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-OH$ групп на поверхности, удаление их при дегидратации, возможность их образования при последующей гидратации, а также возможность образования $-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-OCH_3$ групп должна привести к своеобразным особенностям адсорбции паров воды и спиртов, отличной от обратимой адсорбции паров азота [10] и насыщенных углеводородов. Поэтому представляло интерес сопоставление изотерм адсорбции паров воды, спирта, азота, и углеводорода на одном и том же, возможно более чистом, образце силикагеля.

Для исследования был выбран крупнопористый силикагель (образец K), приготовленный гидролизом $SiCl_4$ [2, 10]. Силикагель этот не содержал посторонних примесей, нелетучих с H_2F_2. На этом образце нами была исследована адсорбция паров гептана, метилового спирта и воды. Адсорбция на нем паров азота была исследована ранее [10].

Способ измерения

Измерения изотерм адсорбции паров воды и гептана проводились, в основном, на адсорбционной установке с кварцевыми пружинными весами. Схема адсорбционной установки изображена на рис. 1. Аналогичная установка была описана нами в работе [11], поэтому здесь мы ограничимся только приведением ее схемы и указаниями на изменения в ее конструкции и в методе работы.

Вместо применявшихся ранее адсорбционных трубок со шлифами настоящая работа проводилась с весами, помещенными в запаянных трубках, что исключало попадание паров смазки в рабочую часть установки. Работа производилась следующим образом. После загрузки на весы и запайки трубок силикагель откачивался при 300° в течение нескольких дней до прекращения изменения положения кварцевых весов. При этом давление не превышало 10^{-5} мм рт. ст. Адсорбируемое вещество предварительно освобождалось от растворенных в нем газов. Для этого попеременно ампула с веществом то погружалась в охладительную смесь и откачивалась, то нагревалась погружением в горячую воду. Эта операция повторялась многократно до полного удаления газов.

Затем адсорбционные трубки погружались в водяной термостат, температура которого поддерживалась с точностью до 0,1° С. Первые порции пара вводились в адсорбционные трубки так же, как в прежних работах [11], т. е. после подвода определенного количества пара к адсорбентам ампула с веществом отделялась ртутным затвором, и в таком положении установка выдерживалась до наступления равновесия. Так мы измеряли адсорбцию при малых равновесных давлениях.

Однако, работая таким же методом во всем интервале относительных давлений, мы заметили, что в области сорбционного гистерезиса, связанного с капиллярной конденсацией, получается большой разброс точек, значительно превышающий возможные ошибки измерений. Это объясняется тем, что за время, в течение которого устанавливается равновесие, давление в установке меняется за счет поглощения или отдачи части паров адсорбентами, находящимися в установке, а так же за счет изменения температуры комнаты. Особенно сильно это сказывается, если адсорбционное равновесие на параллельно исследуемых образцах наступает не одновременно.

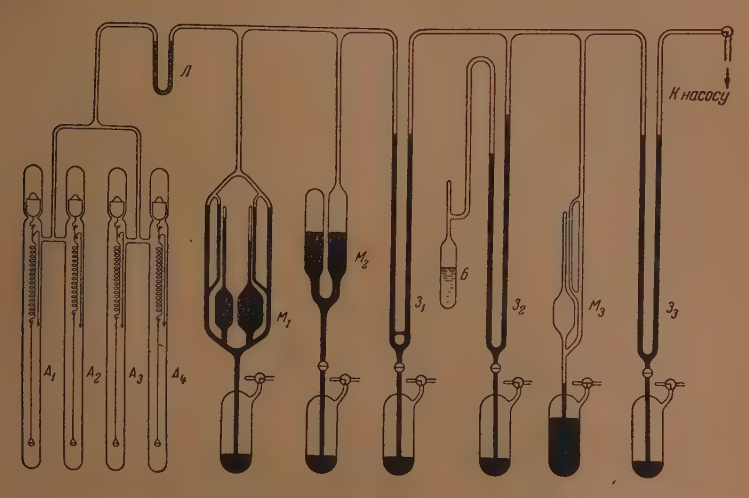


Рис. 1. Схема адсорбционной установки

В этих случаях мы наблюдали смещение точек с адсорбционной ветви изотермы на десорбционную, или наоборот, так как быстро адсорбирующий образец с течением времени по мере понижения давления начинает отдавать часть адсорбированного вещества медленно адсорбирующему образцу. Поэтому адсорбционные измерения при давлениях, соответствующих области капиллярной конденсации, вплоть до насыщения, мы проводили так, чтобы давление в установке во время опыта оставалось постоянным. Это достигалось следующим образом. Ампула с адсорбируемым веществом опускалась в сосуд, в котором поддерживалась постоянная температура, соответствующая нужному давлению паров. После этого пространство над весами непосредственно сообщалось с ампулой. Давление паров в установке задавалось температурой ампулы и, следовательно, оставалось постоянным во время адсорбции. После измерения равновесного положения весов и соответствующего ему давления температура ампулы несколько повышалась (при снятии адсорбционной ветви изотермы) или понижалась (при десорбции) и, после установления нового равновесного положения, производилось следующее измерение и т. д. Для работы этим методом требуется термостатирование ампулы с адсорбируемым веществом с точностью не менее 0,05°С в широком интервале температур (от комнатной до —60°). Эта задача была разрешена применением криостата, сконструированного в нашей лаборатории Г. Г. Муттиком.

Точность измерения количества адсорбированного вещества в нашей работе составляла 2 мг на 1 г адсорбента. Для измерений низких давлений использовался манометр Мак-Леода с тонким капилляром (с константой $8{,}33 \cdot 10^{-6}$). Далее давление измерялось манометром Мак-Леода с более широким капилляром (с константой $9{,}25 \cdot 10^{-5}$) и, наконец, U-образным манометром, причем пока давление не превышало 10 мм рт. ст. отсчет производился при помощи окулярного микрометра катетометра, и точность результата составляла около 0,03 мм рт. ст.; в области давлений выше 10 мм рт. ст. точность измерения давления составляла около 0,1 мм рт. ст.

Адсорбция паров воды была измерена, в основном, описанным методом пружинных кварцевых весов; кроме этого, часть измерений была проведена весовым методом и методом измерения убыли жидкости в капиллярах, сообщающихся с силикагелем [13]. Адсорбция паров метилового спирта была измерена на установке, описанной в работе [14]. Адсорбция паров гептана была измерена на описанной выше установке с кварцевыми весами.

Результаты и их обсуждение

Изотерма адсорбции паров азота при —195,7° С на этом образце силикагеля, как уже указывалось, была описана в работе [10]. Она является вполне обратимой и может быть, повидимому, целиком приписана физической адсорбции.

Изотерма адсорбции паров гептана представлена на рис. 2. Изотерма начинается полого и вполне обратима; только в области относительных

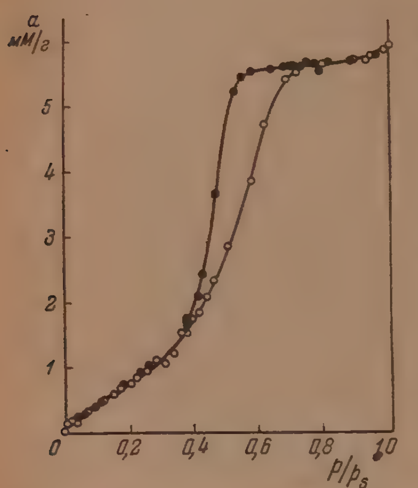


Рис. 2. Изотерма адсорбции паров гептана силикагелем *K* при 20° С. Черные точки — десорбция

Рис. 3. Изотерма адсорбции метилового спирта силикагелем *K* при 20° С. Разные обозначения относятся к разным сериям опытов. Вверху — начальный участок изотермы (одна из серий) в крупном масштабе. Черные точки — десорбция

давлений от 0,3 до 0,8 наблюдается обширная петля гистерезиса. Ниже $p/p_s = 0{,}3$ десорбционная ветвь изотермы совпадает с адсорбционной, и при откачке при комнатной температуре пары гептана практически полностью десорбируются с поверхности силикагеля.

Иные результаты получены в случае адсорбции полярных веществ. Изотерма адсорбции метилового спирта на силикагеле *K* представлена на рис. 3. В верхней части рисунка приведен начальный участок изотермы в более крупном масштабе (одна серия измерений). Изотерма адсорбции начинается круто, при средних относительных давлениях наблюдается небольшое, близкое к линейному, увеличение величины адсорбции. В области относительных давлений 0,7—1,0 наблюдается, как и в случае гептана, обширная область сорбционного гистерезиса.

В средней части изотермы десорбционная ветвь, как и в случае гептана, практически совпадает с адсорбционной. При малых же относительных давлениях (меньших 0,01) десорбционная ветвь изотермы расходится с адсорбционной.

Изотерма адсорбции паров воды представлена на рис. 4. Слева показана кривая первичной адсорбции. Различные обозначения точек относятся к различным сериям опытов. Из рис. 4, *а* видно, что пять серий измерений дали совпадающие результаты.

Вначале адсорбционная ветвь поднимается довольно круто, в средней части изотермы величина адсорбции увеличивается медленно, при больших относительных давлениях происходит значительное возрастание ве-

личины адсорбции. На рис. 4, *б* эта ветвь первичной адсорбции изображена пунктиром без точек. Кружками и треугольниками обозначены две независимые серии измерений, произведенные после первичной адсорбции. Из рис. 4, *б* видно, что после большой петли гистерезиса в области высоких

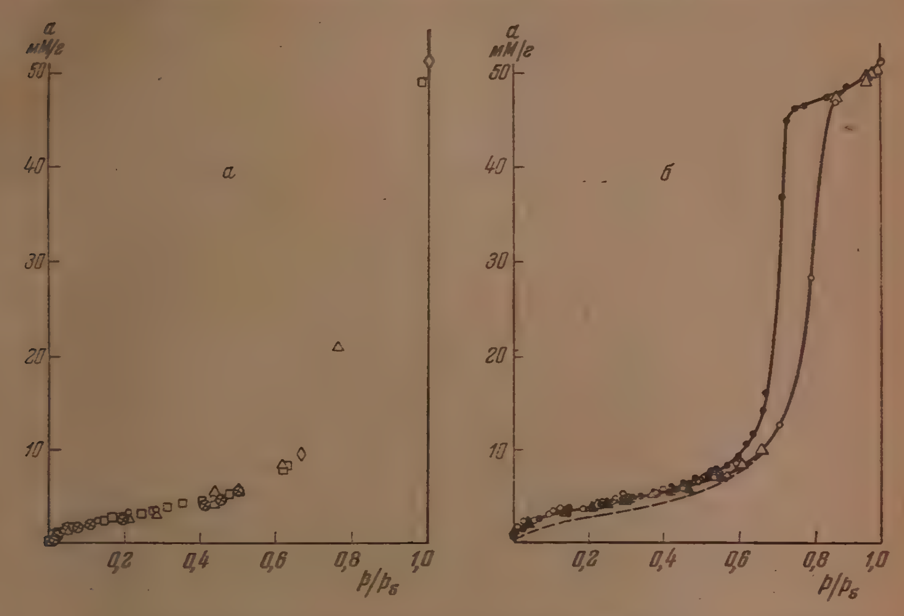


Рис. 4. Изотерма адсорбции паров воды силикагелем *K* при 25° С. *а* — изотерма первичной адсорбции. Результаты разных серий опытов обозначены: квадратами, ромбами и кружками с крестиками — независимые серии измерений на адсорбционной установке с пружинными весами; белыми кружками — точки, полученные методом весового анализа силикагеля в калориметрических ампулах [13]; треугольниками — точки, полученные методом впуска паров из капилляров с жидкостью [13]. *б* — изотерма первичной адсорбции (рис. 4, *а*) здесь дана пунктирной линией. После насыщения проводилась десорбция: черные треугольники и черные кружки соответствуют двум различным сериям опытов. Адсорбционные измерения, проведенные после десорбционных, обозначены соответственно белыми треугольниками и кружками

относительных давлений десорбционная ветвь (черные точки) приблизилась к адсорбционной, но не совпала с ней во всей области относительных давлений. Длительной откачкой силикагеля при комнатной температуре часть воды не удалось удалить. После этого вновь была проведена адсорбция (белые точки). При этом точки легли на десорбционную кривую вплоть до $p/p_s = 0{,}52$. В области крутого подъема изотермы адсорбционные измерения обеих этих серий практически совпали с первичной изотермой. Эти результаты напоминают необратимую адсорбцию паров воды, наблюденную в нашей лаборатории [15] на активной окиси алюминия и алюмосиликатных катализаторах (см. также [16]).

Таким образом в случае гептана мы наблюдаем только одну область гистерезиса — воспроизводимый гистерезис при высоких относительных давлениях. В случае же адсорбции метилового спирта и, особенно, в случае адсорбции воды помимо этого воспроизводимого гистерезиса наблюдается невоспроизводимый гистерезис при малых давлениях паров.

Рассмотрим сначала воспроизводимый гистерезис в области высоких относительных давлений. Наличие этого гистерезиса свидетельствует о капиллярной конденсации паров в «открытых» или «бутылкообразных» порах силикагеля. На основании десорбционных ветвей [17] изотерм адсорбции паров воды, метилового спирта и гептана в области капиллярной

конденсации можно оценить распределение объема пор по их размерам. Соответствующие кривые распределения объема пор по значениям эффективных радиусов, вычисленных по формуле Томсона, приведены на рис. 5.

Из рисунка видно, что пористость исследуемого силикагеля довольно однородна. Основной объем пор приходится на поры с эффективными радиусами 35—45 Å (с учетом толщины адсорбционной пленки, которая в наших случаях составляет 4—6 Å). Из рисунка видно, что кривые распределения, вычисленные по ветвям десорбции паров всех этих весьма разных веществ практически совпадают.

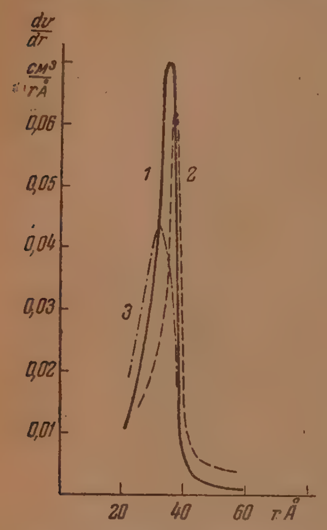


Рис. 5. Кривые распределения объема пор силикагеля *K* по значениям эффективных радиусов, рассчитанные из десорбционных ветвей изотерм адсорбции: *1* — воды, *2* — метилового спирта, *3* — гептана (без поправки на толщину предварительно адсорбированного слоя)

Кроме того, подробное исследование гистерезиса, обусловленного капиллярной конденсацией, позволило нам рассчитать величины поверхностей адсорбционных пленок [18, 19] s', образующихся на силикагеле к моменту начала капиллярной конденсации.

В расчетах эффективных радиусов пор и величины поверхности адсорбционной пленки мы принимали, что поверхностное натяжение адсорбционной пленки практически равно поверхностному натяжению чистой жидкости. Такое предположение вполне обосновано, так как в работе [20] мы показали, что во всей области капиллярной конденсации теплота адсорбции близка к нормальной величине скрытой теплоты конденсации.

Результаты расчетов структурных характеристик этого образца силикагеля приведены в табл. 1. Там же приведены величины его удельной поверхности s, вычисленные по адсорбции паров азота [10] и по адсорбции паров метилового спирта и гептана методом Брунауера, Эммета и Теллера*. Из приведенной таблицы видно, что для паров воды, метилового спирта и гептана, резко различающихся по природе, как величины поверхности адсорбционной пленки, так и величины преобладающего размера пор** получились практически совпадающими. Это является убедительным доказательством того, что воспроизводимый сорбционный гистерезис в области высоких относительных давлений независимо от природы пара можно приписать исключительно явлению капиллярной конденсации паров в порах силикагеля. Аналогичные результаты были получены нами ранее с этими же парами на другом однороднокрупнопористом образце силикагеля [11].

Совершенно иное явление мы наблюдаем при весьма малых относительных давлениях. На рис. 6 сопоставлены начальные участки изотерм адсорбции и десорбции для паров воды, метилового спирта и гептана (полные изотермы приведены на рис. 2, 3 и 4).

Из приведенных изотерм видно, что в случае адсорбции паров гептана (рис. 6, *a*) (так же как и в случае паров азота [10]) имеет место полное совпадение адсорбционной и десорбционной ветвей в области малых относительных давлений. Для гептана это совпадение прослежено вплоть до $p/p_s \simeq 0$. Это свидетельствует о том, что в обоих случаях происходит

---

* Принимая величину ω_0 для метилового спирта равной 25 Å², а для гептана 64 Å².

** В таблице указаны величины наиболее вероятных эффективных радиусов пор с учетом толщины предварительно адсорбированного слоя.

Таблица 1

Структурные характеристики примененного образца силикагеля *К*

Адсорбируемое вещество	Объем жидкости, сорбируемый при насыщении, v_s, см³/г	Наиболее вероятный эффективный радиус пор, Å	Удельная поверхность, м²/г	
			S	S'
Вода	0,90	40	—	410
Метиловый спирт	0,89	40	430	370
Гептан	0,86	37—39	440	390
Азот	—	—	435	—
Среднее	0,88	40	435	390

лишь физическая адсорбция. В случае адсорбции паров метилового спирта (рис. 6, *б*) (так же как для тонкопористого силикагеля [8]) в области малых относительных давлений имеется невоспроизводимый гистерезис. Даже длительной откачкой при комнатной температуре не удается удалить около 0,5 миллимоля метилового спирта в расчете на 1 г силикагеля.

При адсорбции паров воды (рис. 6, *в*) этот невоспроизводимый гистерезис еще более ярко выражен. Этот результат вполне аналогичен наблюденному С. П. Ждановым в случае адсорбции и десорбции паров воды на дегидратированном пористом стекле [7].

Количество воды, прочно связывающейся с силикагелем и не удаляющейся при длительной откачке при комнатной температуре, достигает в нашем случае 1,2 мМ/г.

Приведенные результаты говорят о том, что процесс адсорбции существенно зависит от природы адсорбируемого пара. Если адсорбция паров гептана и азота представляет собой чисто физическую адсорбцию, то в случае метилового спирта и, особенно, в случае воды, очевидно, имеет место и хемосорбция*.

Резко выраженный невоспроизводимый гистерезис в области малых давлений паров получается в том случае, если первичная адсорбция проведена вплоть до весьма высоких величин относительных давлений паров воды или метилового спирта. Если десорбцию проводить после адсорбции, полученной лишь при малых относительных давлениях, то столь резко выраженного расхождения обеих ветвей не получается. Возможно, что при малых относительных давле-

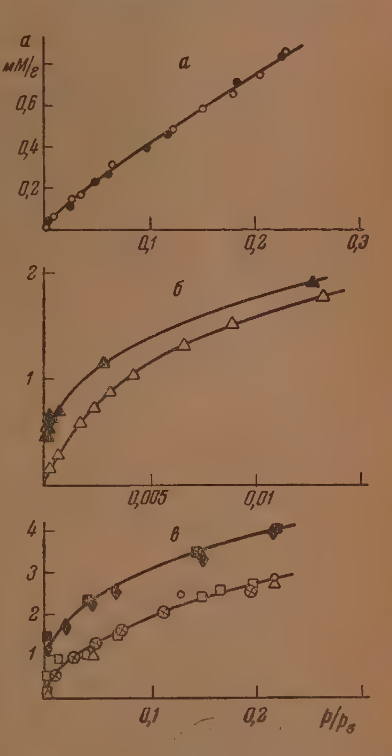


Рис. 6. Начальные участки изотерм адсорбции в крупном масштабе: *а* — гептана, *б* — метилового спирта, *в* — воды. Разными знаками обозначены опыты разных серий. Черные точки — десорбция

* Усиление адсорбции воды и метилового спирта на гидратированной поверхности силикагеля, вероятно, связано с появлением возможности образования новых водородных связей.

ниях сильно замедлена кинетика необратимой адсорбции. Интересно выяснить, происходит ли медленный переход с адсорбционной ветви на десорбционную при очень длительном выдерживании также и при малых p/p_s или, для того чтобы попасть на воспроизводимую ветвь, необходимо обязательно предварительно достигнуть больших относительных давлений. Работы в этом направлении нами предпринимаются.

Выводы

1. Изучены изотермы адсорбции паров н.-гептана, метилового спирта и воды на крупнопористом чистом силикагеле (образец K). Изотермы всех паров имеют воспроизводимый гистерезис в области высоких давлений пара и, в случае адсорбции паров полярных веществ, невоспроизводимый гистерезис в области малых упругостей пара.

2. Величины поверхности пленки s', образующейся к началу воспроизводимого гистерезиса, и величины эффективных радиусов пор в максимуме кривых распределения практически не зависят от природы пара. Величины s' практически совпадают также с удельной поверхностью s скелета этого крупнопористого силикагеля.

3. Воспроизводимый сорбционный гистерезис в области высоких относительных давлений обусловлен исключительно капиллярной конденсацией паров в порах силикагеля, независимо от природы пара.

4. Невоспроизводимый гистерезис в области малых относительных давлений, отмеченный в случае адсорбции паров метилового спирта и воды, обусловлен частичной хемосорбцией. При адсорбции паров гептана такого гистерезиса нет; в этом случае имеет место чисто физическая адсорбция.

5. Полученные изотермы первичной адсорбции во всех случаях соответствуют, в основном, физической адсорбции.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Академия Наук СССР
Институт физической химии

Поступила
5.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, Коллоидн. журн., 2, 17 (1936).
2. А. В. Киселев, И. А. Вормс, В. В. Киселева, В. Н. Корноухова, Н. А. Штоквиш, Журн. физ. химии, 19, 83, 1945.
3. Г. К. Боресков, М. С. Борисова, В. А. Дзисько, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, Т. Н. Мороховец, ДАН, 62, 649, 1948.
4. Н. Г. Ярославский, Журн. физ. химии, 24, 68, 1950.
5. Л. Н. Курбатов и Г. Г. Неуймин, ДАН, 58, 341, 1949.
6. K. S. Rao, J. Phys chem., 45, 513, 1941.
7. С. П. Жданов, ДАН, 61, 853, 1948.
8. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Н. Н. Микос—Авгуль и К. Д. Щербакова, ДАН, 70, 441, 1950.
9. К. В. Топчиева и А. П. Баллод, ДАН, 75, 247, 1950.
10. В. П. Древинг, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, Журн. физ. химии, 25, 710, 1951.
11. А. В. Киселев, Н. Н. Микос, М. А. Романчук и К. Д. Щербакова, Журн. физ. химии, 21, 1223, 1947.
12. W. A. Weyl, Research, 3, 230, 1950.
13. А. В. Киселев, К. Г. Красильников, Н. Л. Покровский, Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и К. Д. Щербакова, Журн. физ. химии, 26, 998, 1952.

14. Б. П. Беринг и В. В. Серпинский, ДАН, 55, 741, 1947.
15. А. В. Киселев и И. В. Смирнова, Журн. физ. химии, 23, 1018, 1949.
16. С. К. Макаров и М. А. Калико, Нефтяное хозяйство, 2, 42, 1947.
17. С. П. Жданов, ДАН, 68, 99, 1949.
18. А. В. Киселев, Усп. химии, 14, 367, 1945.
19. А. В. Киселев Сборник работ по физ. химии. Изд.-во АН СССР, 1948, стр. 205.
20. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. А. Исирикян, А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, ДАН, 77, 625, 1951.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ СМАЧИВАНИЯ СИЛИКАГЕЛЯ ВОДОЙ ОТ ЗАПОЛНЕНИЯ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ

А. В. Киселев, К. Г. Красильников, Н. Л. Покровский, Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и К. Д. Щербакова

Исследование зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от заполнения поверхности адсорбента и определение интегральных теплот адсорбции и смачивания представляет большой интерес как для теории, так и для ее практических применений.

Мы указывали [1], что для получения надежных значений теплот адсорбции паров и теплот смачивания следует предпочесть непосредственные калориметрические измерения. Калориметрическое определение дифференциальной теплоты адсорбции можно производить двумя способами. Во-первых, можно подводить к адсорбенту небольшие порции газа или пара и измерять количество выделяющегося при этом тепла. В этом случае будет непосредственно получаться зависимость, близкая к зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от адсорбированного количества. Во-вторых, можно на адсорбенте предварительно адсорбировать различные порции пара и потом определять теплоту смачивания той жидкостью, пары которой он ранее адсорбировал. Таким образом определяется зависимость теплоты смачивания от адсорбированного количества, откуда дифференцированием можно получить дифференциальные теплоты адсорбции [2]. Действительно, теплота смачивания адсорбента, предварительно адсорбировавшего a молей пара, Q_a^l, равна сумме теплоты его насыщения парами, равной $\int_a^{a_s} Q_a da$ (за вычетом теплоты испарения количества жидкости, нужного для насыщения, которая составляет $(a_s - a)L$), и теплоты смачивания насыщенного парами адсорбента $Q_{a_s}^l$*

Таким образом

$$Q_a^l = \int_a^{a_s} (Q_a - L)\,da + Q_{a_s}^l. \qquad (1)$$

Величина a_s при заданной температуре постоянна, а $Q_{a_s}^l$ не зависит от a, поэтому дифференциальная теплота адсорбции паров

$$Q_a = -\frac{\partial Q_a^l}{\partial a} + L \qquad (2)$$

Для вычисления дифференциальной теплоты адсорбции пара Q_a из экспериментальной кривой зависимости теплоты смачивания Q_a^l от количества предварительно адсорбированного пара a надо определить наклон

---

* $Q_{a_s}^l$ соответствует исчезновению поверхности насыщенная пленка-пар, равной $s_s' \varepsilon$, где s_s' — наружная поверхность насыщенной пленки, а ε — полная поверхностная энергия жидкости [2,8].

этой кривой, $\frac{\partial Q_a^l}{\partial a}$, взять его с обратным знаком и прибавить к нему скрытую теплоту конденсации L.

Недостатком метода определения дифференциальной теплоты адсорбции из измерений теплот смачивания является неизбежное в этом случае усреднение результатов, связанное с тем, что кривая дифференциальной теплоты адсорбции получается не непосредственно, а на основании определения наклона другой кривой. Преимуществом же является более быстрое завершение адсорбционного процесса при определении теплоты смачивания.

Теплоты смачивания силикагеля, содержащего различные количества ранее адсорбированной воды, изучались в ряде работ [3—7]. Авторы этих работ пришли к противоречивым заключениям о виде зависимости теплоты смачивания силикагеля от адсорбированного количества воды.

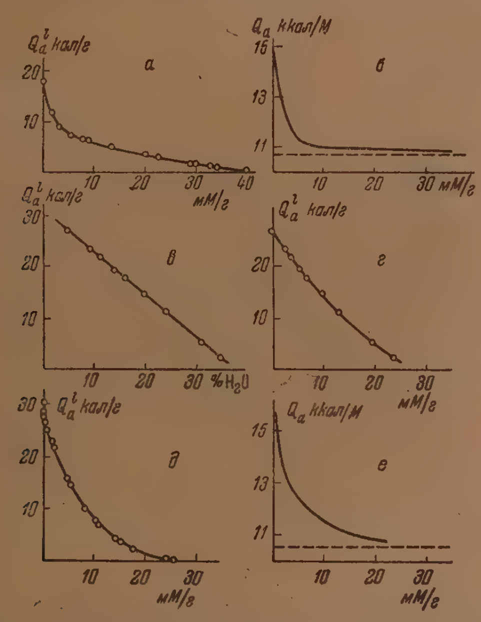


Рис. 1. *а* — зависимость теплоты смачивания силикагеля водой от предварительно адсорбированного количества воды по данным Беллати и Финацци; *б* — зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров воды на силикагеле от ее адсорбированного количества по данным Беллати и Финацци; *в* — зависимость теплоты смачивания силикагеля водой от количества сорбированной воды по Рэю и Гангули; *г* — зависимость теплоты смачивания силикагеля водой от количества сорбированной воды при пересчете данных Рэя и Гангули на единицу сухого силикагеля; *д* — зависимость теплоты смачивания от содержания воды в силикагеле по данным Ивинга и Бауера; *е* — зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров воды на силкагеле от ее адсорбированного количества по данным Ивинга и Бауэра. Пунктиром отмечена величина скрытой теплоты конденсации пара

Рассмотрим вкратце эти работы (в хронологическом порядке). Беллати и Финацци [3], выдерживая образцы силикагеля над растворами H_2SO_4 и применив ледяной калориметр, нашли постепенно замедляющееся падение теплоты смачивания силикагеля с ростом количества предварительно адсорбированной воды. Результаты исследования представлены на рис. 1,*а*. По оси ординат отложена теплота смачивания силикагеля, адсорбировавшего различные количества воды, в расчете на грамм исходного силикагеля, по оси абсцисс — количество предварительно адсорбированной воды на грамм

того же силикагеля*. На основании этой интегральной кривой мы рассчитали по уравнению (2) дифференциальную теплоту адсорбции паров воды на этом образце силикагеля, произведя графическое дифференцирование и прибавив к полученным величинам теплоту конденсации паров воды $L = 10{,}7$ ккал/М (при 0°). Результаты расчета представлены на рис. 1, *б*, откуда видно, что дифференциальная теплота адсорбции падает во всем интервале изученных величин адсорбции.

Иные результаты были получены Рэем и Гангули [4]. Полученные ими данные представлены на рис. 1, *в*; из рисунка видно, что теплота смачивания падает линейно с ростом содержания предварительно адсорбированной воды, что приводит к постоянству дифференциальной теплоты адсорбции паров. Авторы считают, что вода образует нестабильное адсорбционное соединение типа $SiO_2 \cdot 2H_2O$; это соотношение между SiO_2 и H_2O соответствует максимальному количеству адсорбированной воды. В этой работе имеется, однако, некоторое несоответствие. Авторы приводят в таблицах результаты измерения изотерм адсорбции и теплот смачивания, выражая величину адсорбции в граммах воды на 100 г сухого силикагеля, содержащего 5,04% структурной воды. В обсуждении же результатов измерения теплот смачивания, а также при графическом их изображении, авторы называют ранее приведенные в таблице величины адсорбированного количества воды процентами воды в силикагеле, имеющем состав $n\,SiO_2\,m\,H_2O$, где под $m\,H_2O$ подразумевается вся вода в силикагеле как структурная, так и адсорбированная. Это несоответствие не позволяет точно представить себе результаты этой работы. Действительно, если принять, что отложенный по оси абсцисс процент воды относится к содержащему воду силикагелю, то при пересчете на сухой силикагель, содержащий только 5,04 % структурной воды, получается зависимость, выраженная на рис. 1, *г* уже не прямой, а кривой линией, указывающей на замедление падения теплоты смачивания с ростом адсорбированного количества, что приводит уже не к постоянству, а к уменьшению дифференциальной теплоты с ростом заполнения силикагеля адсорбированной водой.

Результаты следующего исследования, проведенного Ивингом и Бауером [5] при помощи вполне надежного калориметра, также могут быть обработаны лишь условно. Авторы, выражая содержание воды в силикагеле в процентах, не указывают точно, по отношению к безводному или содержащему воду силикагелю берутся эти проценты.

Приведенная авторами зависимость теплоты смачивания от содержания воды в силикагеле изображена на рис. 1, *д*. Вначале происходит быстрое падение теплоты смачивания, затем оно постепенно замедляется, так что дифференциальная теплота адсорбции уменьшается во всем интервале. На рис. 1, *е* приведена вычисленная по данным этих авторов кривая зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от адсорбированного количества воды a [8]. При увеличении a от 0 до 12,0 мМ/г дифференциальная теплота падает приблизительно от 14 до 11,3 ккал/М и продолжает падать далее более медленно**.

В работах Г.П. Рыхликова и Б.П. Брунса [6,7] были изучены четыре образца силикагеля; один крупнопористый и два тонкопористых, структура четвертого образца неизвестна. В результате измерений авторы пришли к заключению, что теплота смачивания крупнопористого, одного из тонкопористых, а также четвертого образца силикагелей уменьшается с ростом количества предварительно адсорбированной воды, следуя двум линейным участкам; в случае другого тонкопористого силикагеля авторы нашли линейное уменьшение теплоты смачивания во всем интервале изученных величин адсорбции.

Линейное уменьшение теплоты смачивания дает постоянство дифференциальной теплоты адсорбции на соответствующем участке изменения величины адсорбции a. В связи с этим авторы считают, что дифференциальная теплота адсорбции на этих силикагелях или постоянна, и их поверхность полностью однородна, или же, как в случае крупнопористого образца, дифференциальная теплота имеет два различных, но постоянных значения, и соответственно этому поверхность имеет два сорта однородных мест.

С этим выводом, однако, нельзя согласиться уже потому, что в случае адсорбции полярных молекул даже на однородной поверхности силикагеля дифференциальная теплота адсорбции не могла бы оставаться постоянной, а должна была бы падать с ростом адсорбированного количества благодаря отталкиванию молекул в адсорбционном слое [9, 10]. Так Гаркинс и Юра, изучив зависимость теплоты смачивания водой порошка анатаза от количества ранее адсорбированной им воды, нашли резкое уменьшение дифференциальной теплоты адсорбции с ростом заполнения поверхности [11]. Нами было найдено также резкое падение дифференциальной теплоты адсорбции метилового спирта с ростом степени заполнения поверхности различных силикагелей и кварца [1].

---

* Исходный силикагель этих авторов содержал 2,3% структурной воды. Авторы относили содержание воды и теплоту смачивания к единице чистого SiO_2; мы пересчитали эти величины на грамм сухого силикагеля, содержащего 2,3% структурной воды.

** Приведенная на рис. 1, *д* зависимость теплоты смачивания от содержания воды в силикагеле получена из данных авторов при пересчете на один грамм сухого силикагеля, содержащего только 4,0% структурной воды. Наш пересчет основан на предположении, что данные авторов отнесены к единице геля, содержащего сорбированную воду. Величина $L = 10{,}5$ ккал/M при 25°.

Кроме того, сами измерения Г.П. Рыхликова и Б. П. Брунса не позволяют сделать выводов, к которым пришли эти авторы. На рис.2, *а* приведены их результаты для крупнопористого силикагеля в крупном масштабе; они показывают, что теплота смачивания падает с ростом степени заполнения поверхности совсем не линейно, но следуя кривой,падающей с замедлением, так что вычисленная отсюда дифференциальная теплота отнюдь не остается постоянной, но весьма резко падает (рис. 2, *б*), напоминая результаты Беллати и Финацци. То же самое можно сказать о теплоте смачивания других силикагелей. Кроме этой неправильности в обработке результатов возможны и неточности самих результатов; они могли быть связаны с недостаточной откачкой сили-

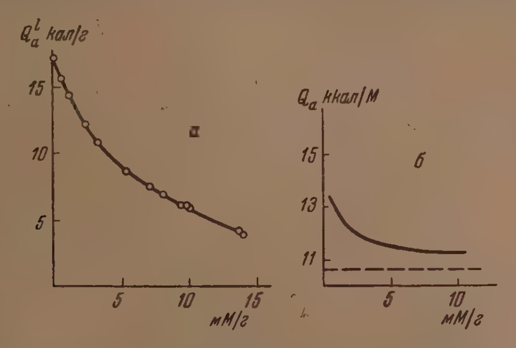


Рис. 2. *а* — Зависимость теплоты смачивания силикагеля водой от предварительно адсорбированного количества воды по данным Г. П. Рыхликова и Б. П. Брунса; *б*—зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров воды на силикагеле от адсорбированного количества ее по данным Г.П. Рыхликова и Б. П. Брунса. Пунктиром отмечена величина скрытой теплоты конденсации пара

кагелей, прочно удерживающих воду (откачка велась в течение всего трех часов), с медленным установлением адсорбционного равновесия, а также с замедленным выделением тепла вследствие присутствия тонких пор в силикагеле, что приводит к «неполным» теплотам смачивания при измерении в обычном калориметре [12].

Таким образом, вопрос о зависимости дифференциальной теплоты смачивания силикагеля от адсорбированного количества воды оставался еще неясным. Выводы разных исследователей противоречили друг другу. Кроме этого, нельзя составить точного представления о структуре исследованных образцов силикагеля. Можно считать лишь, что образец Беллати и Финацци был крупнопористым, образец Рэя и Гангули был, повидимому, тонкопористым, образец Ивинга и Бауера—тонкопористым, один из образцов Г.П.Рыхликова и Б.П. Брунса—однородно-крупнопористым, два—тонкопористыми. Величина удельной поверхности ни одного из этих образцов измерена не была.

Нами было отмечено [1], что особенный интерес представляет определение зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от адсорбированного количества в расчете на единицу поверхности адсорбента, а не на единицу его массы. Знание таких абсолютных величин теплот адсорбции позволяет провести сопоставление свойств поверхности разных адсорбентов, обладающих различной структурой и различными величинами удельной поверхности. Для выяснения этих вопросов необходимы новые опыты в надежном калориметре, с хорошей предварительной подготовкой адсорбентов. При этом должны быть определены удельная поверхность адсорбента и его структурный тип.

Следуя этому плану в настоящей работе, мы измерили теплоты смачивания водой порций однородно-крупнопористого силикагеля с известной величиной поверхности, предварительно поглотивших различные количества водяного пара.

ОПЫТЫ И ИХ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для исследования был выбран силикагель, полученный гидролизом $SiCl_4$ [13, 14] (образец *K*), структура которого и величина удельной поверхности были определены ранее [15—17]. Это однородно-крупнопори-

стый образец второго структурного типа по нашей классификации [18, 19]. В нем преобладают поры с эффективными радиусами около 40 Å; общий объем пор составляет 0,90 см³/г; удельная поверхность равна 420 м²/г.

После приготовления, промывки и прогрева при 300° [14] силикагель *K* был растерт, просеян через сито с 10 000 отверстий на 1 см² и рассыпан по калориметрическим ампулам, форма которых описана в работе [20]. Ампулы были припаяны к гребенкам, соединенным в общую линию, которая через перетяжку соединялась с высоковакуумной установкой (рис. 3). Гребенки с ампулами *1* помещались в большой термостат *2*,

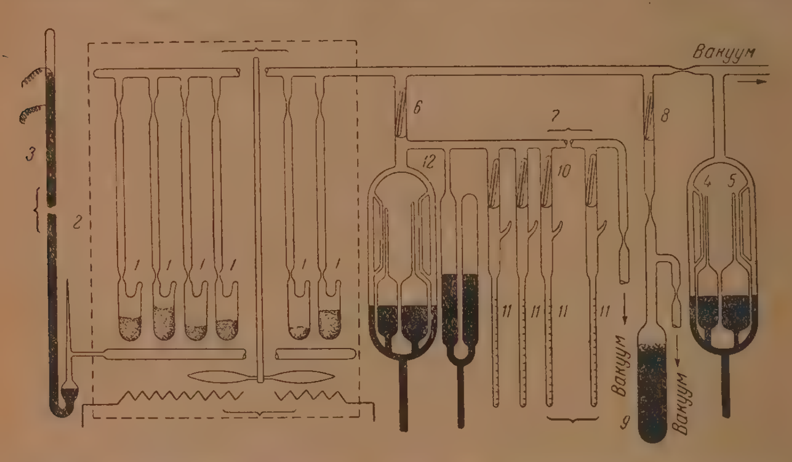


Рис. 3. Адсорбционная установка с ампулами, наполненными адсорбентом для калориметрических измерений

снабженный вентилятором и барометрическим терморегулятором *3* [21]. Перед насосами были присоединены манометры Мак-Леода *4* и *5*. Отросток *6* через стеклянную пленку с электромагнитным бойком соединялся с установкой для впуска паров *7*. Между гребенками и перетяжкой у вакуумной части имелся еще один отросток с пленкой и электромагнитным бойком *8*. К нему была припаяна ловушка с активным углем *9*, который эвакуировался через вспомогательную линию при нагревании до 400° и давлении около $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., после чего ловушка отпаивалась от вспомогательной линии.

Ампулы длительно откачивались при 300° до хорошего вакуума. Поглощение остатков газов и паров производилось путем погружения ловушки с углем в жидкий воздух с последующим пробиванием стеклянной пленки над нею. Затем ловушка с углем отпаивалась. После этого температура в термостате понижалась до 25°, и отпаивалось несколько ампул с чистым силикагелем. Часть из них была вскрыта, и силикагель подвергнут длительному прокаливанию при 1100° для определения содержания структурной воды, которое оказалось равным 3,79%, что соответствует покрытию около 60% поверхности силикагеля гидроксильными группами, если принять, что на одну гидроксильную группу в поверхностном слое приходится площадка в 10Å².

Для выяснения влияния на теплоту смачивания адсорбированного на силикагеле воздуха одна из гребенок с ампулами была отпаяна и в нее был впущен воздух, предварительно очищенный от кислых и основных паров и затем осушенный. В остальные ампулы впускался последовательными порциями водяной пар.

С этой целью гребенки с ампулами, содержащими силикагель, припаивались к системе *11* с калиброванными стеклянными капиллярами, содержащими предварительно перегнанную в вакууме воду, количество которой можно было оценить в каждом капилляре при помощи катетометра. Для того чтобы осуществить впуск порции водяных паров, необходимо было разбить электромагнитным бойком перегородку *n*, которая отделяла гребенку *10* от капилляров *11* с водой. После этой операции определенное количество воды испарялось из капилляра и поглощалось силикагелем. Через некоторое время наступало равновесие, которому соответствовало определенное давление. Вначале, когда равновесные давления были достаточно малыми, они измерялись манометром Мак-Леода, а затем уже с ростом давления U-образным манометром. Общее количество испарившейся воды из капилляра (диаметр которого был предварительно измерен), как уже указывалось, определялось при помощи катетометра. Однако не все это количество воды поглощалось силикагелем. Небольшая часть этого количества воды была заключена в газовой фазе над силикагелем и могла быть без труда определе

на, так как «мертвый объем» установки был предварительно измерен. Таким образом после каждого впуска водяных паров по достижению равновесного давления мы могли оценить прирост величины адсорбции на один грамм (общее количество сухого силикагеля нам было известно). В заключение после каждого впуска водяных паров, когда устанавливалось равновесное давление, отпаивалось несколько ампул, часть которых шла на калориметрические опыты, а другая часть — на определение адсорбированного количества воды прямым весовым анализом.

Кроме этого был применен и другой метод. Часть калориметрических ампул с силикагелем была припаяна к адсорбционной установке с кварцевыми пружинными весами [17], на чашки которых был помещен тот же силикагель, и в установку последовательно впускались порции водяного пара, адсорбировавшиеся на силикагеле как в ампулах, так и на чашках пружинных весов. Отпайка ампул производилась после выдерживания при нужных величинах относительно давления, а адсорбированное количество определялось из показания пружинных весов.

Перед калориметрическими опытами ампулы взвешивались в воздухе и в воде (для приведения веса к пустоте). После опыта осколки стекла отделялись от силикагеля (промыванием через сито с 10 000 отверстий на 1 см²), сушились и взвешивались. Разность давала вес силикагеля вместе с адсорбированной в каждой ампуле водой.

Измерения теплот смачивания были произведены частью в калориметре с термостатированной оболочкой [20, 22], частью в калориметре с постоянным теплообменом [23]. Абсолютная точность работы калориметра была проверена на опытах по растворению в воде хлористого калия. В табл. 1 приведены результаты этих опытов и сделано сопоставление с наиболее точными литературными данными, которое свидетельствует о вполне удовлетворительной работе калориметра.

О воспроизводимости результатов определения теплоты смачивания силикагеля можно судить по данным, собранным в табл. 2, откуда видно, что воспроизводимость составляет в этом случае 0,1—0,2%. В случае силикагеля, предварительно адсорбировавшего воду, воспроизводимость была несколько хуже. Результаты, приведенные в табл. 2, показывают также, что влияние адсорбированного сухого очищенного воздуха на теплоту смачивания силикагеля водой незначительно. К такому же выводу пришли А. В. Думанский и Чапек [27].

Таблица 1

Проверка абсолютной точности калориметра по теплоте растворения в воде хлористого калия (один моль хлористого калия на двести молей воды) в кал/моль

Наши данные	Литературные данные
—4375	—4373 [24]
—4378	—4371 [25]
—4376	—4376 [26]
Среднее — 4376 ± 0,02%	

Таблица 2

Результаты отдельных измерений теплоты смачивания чистого силикагеля водой, кал/г

Ампулы, отпаянные после откачки при 300°	Ампулы, отпаянные после откачки при 300° и последующего впуска в них сухого очищенного воздуха
$20,7_5$	$20,5_7$
$20,8_8$	$20,5_3$
$20,9_1$	$20,5_7$
$20,8_6$	$20,5_2$
$20,9_6$	$20,5_6$
$20,8_2$	—
$20,8_5$	—
Среднее $20,8_6 \pm 0,04$	Среднее $20,5_5 \pm 0,02$

В табл. 3 и на рис. 4 приведены результаты определения теплоты смачивания водой силикагеля *К* при различном количестве ранее адсорбированной им воды.

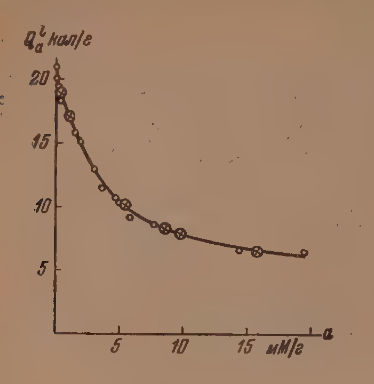


Рис. 4. Зависимость теплоты смачивания крупнопористого силикагеля *К* водой от предварительно адсорбированного количества воды. Белые кружочки — опыты в калориметре с изотермической оболочкой; кружочки с крестиками — опыты в калориметре с постоянным теплообменом

Соответствующая изотерма адсорбции при 25° была снята в пяти сериях опытов. Первая и вторая серии были проведены на установке, опи-

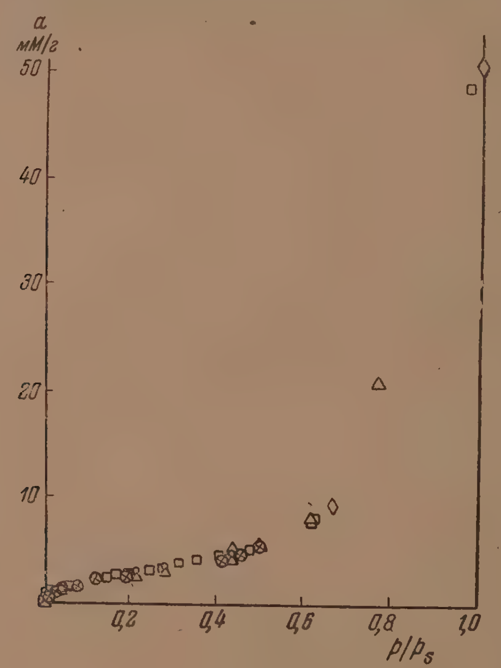


Рис. 5. Изотерма первичной адсорбции паров воды на крупнопористом силикагеле *К*. Кружочки — величина адсорбции определена весовым анализом, треугольники — методом впуска пара из капилляров, квадраты, ромбы и кружки с крестиками — три различные серии опытов на адсорбционной установке с пружинными весами

санной выше. Величины адсорбции измерялись весовым анализом и при помощи градуированных капилляров. Третья, четвертая и пятая серии опытов были проведены на обычной адсорбционной установке с кварцевы-

ми пружинными весами [17]. Результаты измерения адсорбции паров воды на силикагеле представлены на рис. 5. Из рисунка видно, что результаты независимых измерений разными способами удовлетворительно сходятся между собой. На рисунке приведена лишь первичная адсорбционная ветвь

Таблица 3

Теплота смачивания водой силикагеля *K*, содержащего различные количества предварительно адсорбированной воды

Адсорбировано воды, мМ/г	Теплота смачивания в кал/г сухого геля	Адсорбировано воды, мМ/г	Теплота смачивания в кал/г сухого геля
0,00	$20,8_5 \pm 0,04$	4,70	$10,7 \pm 0,2$
0,10	20,05	5,0	$10,2 \pm 0,4$
0,15	$19,5 \pm 0,1$	5,3	$10,2 \pm 0,5$
$0,18_5$	$19,3 \pm 0,3$	$5,7_5$	$9,1 \pm 0,1$
$0,35_5$	19,0	7,7	$8,6 \pm 0,2$
0,34	$18,4 \pm 0,1$	8,5	$8,2 \pm 0,5$
1,2	17,2	9,6	$7,8 \pm 0,5$
1,5	$15,7 \pm 0,5$	14,3	$6,5 \pm 0,2$
1,9	$15,1 \pm 0,2$	15,6	6,4
2,90	$12,9 \pm 0,1$	19,4	$6,3 \pm 0,1$
3,65	$11,35 \pm 0,1$	(Десорбция)	

изотермы, соответствующая адсорбции воды на чистой поверхности силикагеля. Именно этой ветви изотермы соответствуют приведенные в табл. 3 и на рис. 4 величины теплот смачивания (за исключением последней точки). Полная изотерма адсорбции и десорбции паров воды на этом силикагеле рассмотрена в работе [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет на один грамм силикагеля

Из табл. 3 следует, что с ростом адсорбированного количества воды теплота смачивания падает вначале весьма быстро, затем постепенно замедляясь.

На рис. 6 изображена зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров воды от адсорбированного количества a на силикагеле K, рассчитанная по уравнению (2). На всем интервале величин адсорбции имеется отчетливое падение дифференциальной теплоты Q_a с ростом a, вначале очень быстрое, в средней части близкое к линейному, а затем весьма медленное. Резкое замедление падения дифференциальной теплоты адсорбции соответствует началу воспроизводимого гистерезиса на изотерме адсорбции, т. е. переходу к капиллярной конденсации*.

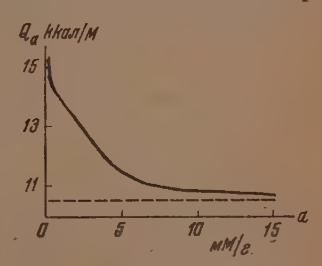


Рис. 6. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров воды Q_a от адсорбированного количества a на силикагеле K. Пунктиром отмечена величина теплоты конденсации

* Начальная теплота адсорбции воды на силикагеле составляет, таким образом, около 15 ккал/М, что соответствует энергии трех водородных связей.

Таким образом, наши результаты показывают, что дифференциальная теплота адсорбции воды силикагелем не постоянна, а падает по мере увеличения заполнения поверхности. Резкое начальное падение может быть объяснено частичной неоднородностью поверхности и возможной ее гидратацией [28]. Дальнейшее падение дифференциальной теплоты адсорбции с ростом заполнения поверхности мономолекулярным слоем, в основном, вероятно, вызвано действием сил отталкивания между диполями воды, ориентированными в поверхностном слое.

Полученные величины теплот смачивания и адсорбции интересно сопоставить с соответствующими величинами работы. Приняв за стандартное состояние чистую жидкость [2, 8], мы, на основании изотермы рис. 5, вычислили величины дифференциальной работы адсорбции по уравнению:

$$A_a = RT \ln \frac{p_s}{p}. \qquad (3)$$

Интегральная работа смачивания, равная площади под кривой дифференциальной работы составляет 13,9 кал/г, так что отношение $\frac{A^l}{Q^l} = 0{,}67$; эта величина близка к оцененной нами ранее [8] по данным других авторов. Стандартная энтропия адсорбции паров воды может быть найдена по формуле:

$$\Delta S = -\frac{\Delta F - \Delta U}{T} = \frac{A - Q}{T}; \qquad (4)$$

она составляет —0,023 кал/г·град.

Расчет на единицу поверхности силикагеля

а) Особенный интерес представляет определение величин теплот смачивания в расчете на единицу поверхности и зависимости дифференциальной теплоты адсорбции не от адсорбированного количества, отнесенного к единице веса, а от заполнения поверхности [1]. Благодаря тому что поверхность примененного образца силикагеля была известна, мы смогли рассчитать прежде всего абсолютную величину теплоты смачивания в эрг/см² чистого силикагеля (см. первый столбец табл. 2). Эта величина составляет 210 эрг/см², что практически совпадает с величиной, определенной нами ранее [29] для другого крупнопористого силикагеля: 220 эрг/см². Таким образом, теплота смачивания единицы поверхности крупнопористого силикагеля равна в среднем 215 эрг/см²*.

Абсолютная величина работы смачивания составляет 140 эрг/см². В работе [29] была найдена величина 120 эрг/см². В среднем она равна 130 эрг/см². Энтропия смачивания составляет $0{,}23_5$ эрг/см² град.

Б. В. Ильиным и А. В. Киселевым [30] было найдено, что теплота смачивания силикагеля водой практически не зависит от температуры. Это позволяет вычислить зависимость работы смачивания от температуры [8, 31]. Соответствующие результаты изображены на рис. 7.

б) Большой интерес представляет также расчет на единицу поверх-

---

* Возможное различие в содержании воды на поверхности силикагеля, т. е. в покрытии его поверхности гидроксильными группами, а также другие различия должны сказаться лишь на начальной части кривой зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от адсорбированного количества. На теплоте смачивания, являющейся интегралом всей этой кривой, небольшие изменения в начальной ее части не должны сильно сказываться.

ности не только теплоты смачивания чистого силикагеля, но и теплот смачивания силикагеля, поглотившего различные количества воды. Опытные величины теплот смачивания изображены на рис. 4.

Так как примененный силикагель относится ко второму структурному типу, т. е. является однородно-крупнопористым, то поверхность его скелета s и внешняя поверхность образующейся на нем адсорбционной пленки s' [32] практически совпадают вплоть до начала капиллярной конденсации. Поэтому в этой области величин a измеренные величины Q_a^l достаточно делить на одну и ту же величину $s = 420$ м²/г. Соответствующие величины приведены в табл. 4. В области капиллярной конденсации поверхность адсорбционной пленки s' непрерывно уменьшается, поэтому деление измеренных величин теплот смачивания Q_a^l на поверхность скелета s не имеет смысла. В этой области величины Q_a^l следует делить на величины поверхности пленки s_a', соответствующие тем величинам a, при которых измерены Q_a^l. Величины s_a' можно рассчитать по нашему методу [32], беря соответствующие интегралы работы смачивания и деля их на величину поверхностного натяжения пленки σ', практически равную поверхностному натяжению воды $\sigma_2 = 72$ эрг/см².

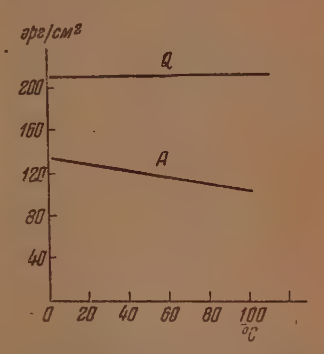


Рис. 7. Зависимость от температуры теплоты и работы смачивания водой единицы поверхности силикагеля

В табл. 4 приведены также относящиеся заведомо к области капиллярной конденсации величины адсорбции a, поверхности пленки s_a' и теплоты смачивания Q_a^l/s' (эрг/см²).

Из табл. 4 видно, что величина Q_a^l/s_a' остается во всей этой области практически равной полной поверхностной энергии воды $\varepsilon = 118$ эрг/см². Пересчет для точек, лежащих между заведомо адсорбционной областью и областью, относящейся заведомо к капиллярной конденсации, невозможен, так как в случае адсорбции паров воды на изотерме первичной адсорбции трудно установить начало капиллярной конденсации [17].

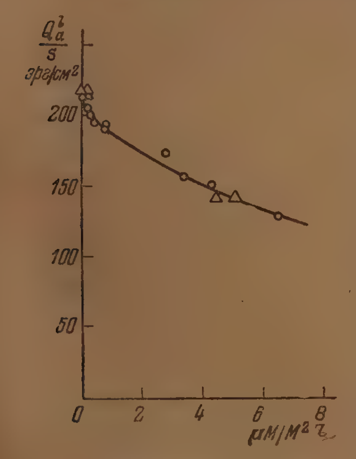


Рис. 8. Зависимость абсолютных величин теплот смачивания крупнопористого силикагеля водой от заполнения его поверхности по нашим данным (кружочки) и по пересчитанным данным Беллати и Финацци (треугольники)

В целом зависимость абсолютных величин теплот смачивания силикагеля от адсорбированного количества воды на пористом силикагеле сходна с соответствующей зависимостью для адсорбции воды на непористом порошке анатаза [11].

в) Определенная нами величина абсолютной теплоты смачивания силикагеля водой позволяет сопоставить результаты нашего исследования с результатами, полученными другими авторами, так как дает возможность определить величины удельной поверхности изученных ранее силикагелей. Пока это можно сделать для однородно-крупнопористого силикагеля Беллати и Финацци, калориметрические данные которых достаточно надежны; величину удельной поверхности их силикагеля мы рассчитали по уравнению

$$s = \frac{Q^l}{215}, \tag{5}$$

взятому из работы [33], и получили 350 м²/г.

Используя полученную так величину удельной поверхности, мы построили абсолютную зависимость теплоты смачивания водою этих силикагелей от степени заполнения их поверхности $\Gamma = \frac{a}{s}$ (рис. 8). Из рис. 8 видно, что абсолютные величины теплот смачивания нашего крупнопористого силикагеля K и крупнопористого силикагеля Беллати и Финацци в адсорбционной области изменения величин $\Gamma = \frac{a}{s}$ близки. Зная удельную поверхность нашего силикагеля и образца Беллати и Финацци, мы рассчитали при помощи уравнения (2) абсолютную зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров воды на силикагеле от заполнения его поверхности Г. Результаты расчета приведены в табл. 5.

Таблица 4

Величины адсорбции a, удельных поверхностей скелета s и адсорбционной пленки в области капиллярной конденсации s' и теплот смачивания при разных величинах адсорбции в чисто адсорбционной области $\frac{Q_a^l}{s}$, и в капиллярно-конденсационной области $\frac{Q_a^l}{s'_a}$

a мМ/г	s м²/г	s'_a м²/г	$\frac{Q_a^l}{s}$ эрг/см²	$\frac{Q_a^l}{s'_a}$ эрг/см²
0	420		210	
0,10	»		200	
0,15	»		195	
0,185	»		193	
0,355	»		190	
0,34	»		184	
1,2	»		172	
1,5	»		157	
1,9	»		151	
2,9	»		129	
3,65	»		113	
7,7		320		115
8,5		300		115
9,6		290		110
14,3		230		130
15,6		210		125
			Среднее	120

Таблица 5

Зависимость «чистой» дифференциальной теплоты адсорбции паров воды от заполнения поверхности различных крупнопористых силикагелей

Величина адсорбции, Г μМ/м²	Теплота адсорбции в ккал/M: Крупнопористый силикагель K, $t = 25°$	Теплота адсорбции в ккал/M: Крупнопористый силикагель Беллати и Финацци $t = 0°$
2,5	3,4	3,3
5,0	2,7	2,3
7,5	2,0	1,7
10,0	1,3	1,2
12,5	0,9	0,8
15,0	0,6	0,6
17,5	0,5	0,5
20,0	0,4	0,4
22,5	0,4	0,3
25,0	0,3	0,3
27,5	0,3	0,3
30,0	0,2	0,3
40,0	—	0,2
50,0	—	0,2
60,0	—	0,2

Из табл. 5 видно, что для этих двух крупнопористых силикагелей наблюдается совпадение величин теплоты адсорбции во всей изученной области. Таким образом, абсолютную зависимость дифференциальной теплоты адсорбции воды на крупнопористом силикагеле можно считать в общих чертах установленной*.

Работа была начата в 1939 г. Получение силикагеля и измерения при помощи установки, изображенной на рис. 3, были выполнены А. В. Киселевым, К. Г. Красильниковым и Н. Л. Покровским; измерения при помощи установки с кварцевыми весами и обработка измерений были выполнены А. В. Киселевым, Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и К. Д. Щербаковой.

* Эти результаты относятся к адсорбции воды на чистом силикагеле, т. е. к адсорбционной ветви изотермы адсорбции. Влияние гидратации и дегидратации поверхности силикагеля на энергию адсорбции воды мы надеемся рассмотреть отдельно.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены описанные в литературе работы, посвященные изучению теплоты смачивания силикагеля водой. Показано, что данные разных авторов противоречивы.

2. На однородно-крупнопористом силикагеле из $SiCl_4$ с известной удельной поверхностью измерена зависимость теплоты смачивания силикагеля водой от количества предварительно адсорбированной воды.

3. Абсолютная теплота смачивания чистого силикагеля водой составляет около 215 эрг/см², работа смачивания около 130 эрг/см².

4. Установлена абсолютная зависимость теплоты смачивания водой и дифференциальной теплоты адсорбции паров воды от адсорбированного количества воды единицей поверхности силикагеля.

5. Дифференциальная теплота адсорбции паров воды падает по мере увеличения заполнения поверхности, причем в средней адсорбционной области это падение близко к линейному.

6. К началу капиллярной конденсации теплота смачивания силикагеля водой близка к полной поверхностной энергии воды, а дифференциальная теплота адсорбции паров воды — к теплоте конденсации.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
5.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. А. Исирикян, А. В. Киселе и К. Д. Щербакова, ДАН, **77**, 625, 1951.
2. А. В. Киселев, Журн. физ. химии, **20**, 239, 1946.
3. M. Bellati, L. Finazzi, Atti di Veneto, **61**, 503 (1902); Fortschr. d. Phys., 58, (2), 394, 1902.
4. R. C. Ray, P. B. Ganguli, Trans. Farad. Soc., **30**, 997, 1934.
5. D. R. Ewing, E. Bauer, Journ. Amer. Chem. Soc., **59**, 1548, 1939.
6. Г. П. Рыхликов, Б. П. Брунс, Журн. физ. химии, **13**, 502, 1939.
7. Б. П. Брунс, Проблемы кинетики и катализа, **7**, 436, 1949.
8. А. В. Киселев, Усп. химии, **9**, 1, 1940.
19. Н. И. Кобозев, Ю. Гольдфельд, Журн. физ. химии, **15**, 257, 1941.
10. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, **15**, 320, 1941.
11. W. D. Harkins, G. Jura, Journ. Amer. Chem. Soc., **66**, 919, 1944.
12. Б. В. Ильин, А. В. Киселев, Журн. общ. химии, **4**, 498, 1934.
13. А. В. Киселев, Коллоидн. журн., **2**, 17, 1936.
4. А. В. Киселев, И. А. Вормс, В. В. Киселева, В. Н. Корноухова, Н. А. Штоквиш, Журн. физ. химии, **19**, 83, 1945.
15. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, В. П. Древинг, М. В. Гурьев, О. А. Лихачева, ДАН, **77**, 77, 1951.
16. В. П. Древинг, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, Журн. физ. химии, **25**, 730, 1951.
17. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, Журн. физ. химии, **26**, 989, 1952.
18. А. В. Киселев, Журн. физ. химии, **23**, 452, 1949.
19. А. В. Киселев, Вестник Моск. гос. ун-та, № 11, 111, 1949.
20. А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, А. Д. Рунов, С. Н. Алексеев, Журн. физ. химии, **23**, 1005, 1949.
21. А. В. Киселев, Новости техники, № 144 (399), 9, 1933.
22. А. В. Киселев, А. Д. Рунов, Н. С. Герцева, Уч. зап. Моск. гос. ун-та, 80, (2), 147, 1946.
23. А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, Н. Н. Микос, Г. Г. Муттик, А. Д. Рунов, К. Д. Щербакова, Журн. физ. химии, **23**, 577, 1949.
24. E. Cohen, J. Kooy, Z. phys. Chem., A **139**, 336, 1928.
25. W. A. Roth, C. Eymann, Z. phys. Chem., A **143**, 321, 1929.
26. М. М. Попов, К. Г. Хомяков, Н. Н. Федосьев, П. К. Широких, Уч. зап. Мос. гос. ун-та, **2**, 159, 1934.
27. А. В. Думанский, Чапек, Koll. Z. **72**, 55, 1935.
28. С. П. Жданов, ДАН, **61**, 853, 1948.
29. А. В. Киселев, Н. Н. Микос, М. А. Романчук, К. Д. Щербакова. Журн. физ. химии, **21**, 1223, 1947.
30. Б. В. Ильин, А. В. Киселев, Журн. физ. химии, **13**, 660, 1939.
31. А. В. Киселев. Усп. химии, **15**, 456, 1946.
32. А. В. Киселев, Усп. химии, **14**, 367, 1945.
33. А. В. Киселев, Труды Совещания по хроматографии. М., 1952.

ТЕПЛОЕМКОСТИ ОТДЕЛЬНЫХ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ БЕСКОНЕЧНОМ РАЗВЕДЕНИИ

К. П. Мищенко и А. М. Пономарева

В последние годы возродился интерес к теоретическому истолкованию парциальных моляльных теплоемкостей электролитов и отдельных ионов в растворах при бесконечном разведении. А. Ф. Капустинский [1], резонно критикуя попытки построения теории теплоемкостей рядом исследователей, указывает на качественный характер результатов и предлагает вместо обсуждения теплоемкостей растворов в целом воспользоваться парциальными моляльными величинами, рассматривая теплоемкости электролита и воды отдельно. Опираясь на немногочисленные литературные данные и на результаты своих измерений, он в той же работе дает сводку парциальных теплоемкостей 12 отдельных ионов, основывая этот ряд на допущении $\overline{C}^0_{p_2\mathrm{H}^{\cdot}} = 0$, как это делали и другие авторы, например Бейтс [2]. Анализируя полученный ряд, Капустинский устанавливает прямолинейную зависимость $\overline{C}^0_{p_2}$ от обратного радиуса ионов $(1/r_i)$ и, обсуждая поведение иона в структурных ячейках воды при нагревании, приходит к принципиальному выражению для $\overline{C}^0_{p_2}$ отдельного иона при бесконечном разведении:

$$\overline{C}^0_{p_2} = f\left(\frac{e^2}{r_i}\right) + f'(e), \tag{1}$$

где первый (экзотермический, т. е. отрицательный) член отражает суммарно процесс сольватации, а второй (эндотермический, т. е. положительный) член — тепловое движение ионов в растворе, ограниченное их электростатическими взаимодействиями.

Мы считаем необходимым сделать по поводу этих рассуждений два замечания. Во-первых, парциальные моляльные теплоемкости $\overline{C}_{p_1}$ и $\overline{C}_{p_2}$ не отражают в действительности только теплоемкость воды или только теплоемкость электролита (иона). В каждую из этих величин входят реальные изменения обоих компонентов раствора, что хорошо видно хотя бы из такого выражения их взаимосвязи:

$$\overline{C}_{p_1} = \frac{C_p}{55{,}5} - \frac{m}{55{,}5}\,\overline{C}_{p_2};\quad \overline{C}_{p_2} = \frac{C_p}{m} = \frac{55{,}5}{m}\,\overline{C}_{p_1},$$

где m — моляльность раствора, C_p — теплоемкость раствора, содержащего m молей в 1000 г воды, $\overline{C}_{p_1}$ и $\overline{C}_{p_2}$ — соответствующие парциальные моляльные теплоемкости

Правда, в выражении А. Ф. Капустинского сольватационный член безусловно включает в себя не только изменение иона, но и воды.

Во-вторых, достаточно взглянуть на рис. 2—4 цитированной работы А. Ф. Капустинского, чтобы убедиться в том, что наклон прямых $\overline{C}^0_{p_2} = f(^1/r_i)$ обратен тому, какой вытекает из уравнения (1): из этого уравнения, равно как и из всех предложенных другими авторами [3—5] зависимостей следует, что $\overline{C}^0_{p_2}$ должны становиться менее отрицатель-

ными с увеличением радиуса иона; наблюдаемые же на опыте зависимости диаметрально противоположны.

Нам кажется, что в уравнении (1) не учтен эффект дальнего действия ионов на воду, который должен быть экзотермичным (отрицательным) и расти с увеличением ионного радуса и с усложнением конфигурации иона: чем больше размер иона и чем менее его конфигурация приспособления к «вхождению» в структуру воды, тем сильнее нарушается эта структура самим появлением иона и тем меньше энергии нужно затратить на ее нарушение при нагревании раствора на 1°.

Обозначая коэффициент, характеризующий конфигурацию иона $\varkappa$, вместо уравнения (1) получаем

$$\overline{C}_{p_2}^{0} = f\left(\frac{e^2}{r}\right) + f'(e) + f''(r\varkappa). \qquad (2)$$

отрицат. положит. отрицат.

Ход кривых $\overline{C}_{p_2}^{0} = f(^1/r)$ показывает, что третий член, повидимому, даже доминирует над остальными.

Желая иллюстрировать высказанные положения и располагая некоторыми новыми данными по теплоемкостям растворов электролитов, полученными в нашей лаборатории, мы решили критически пересмотреть значения $\overline{C}_{p_2}^{0}$ для электролитов и построить новый «абсолютный» ряд $\overline{C}_{p_2}^{0}$ отдельных ионов, основываясь на допущении, что $\overline{C}_{p_2\,NH_4^{\cdot}}^{0} = \overline{C}_{p_2\,Cl'}^{0}$. Последнее допущение обосновывается ниже.

Таблица 1

Теплоемкости водных растворов хлористого аммония при 25° С

Моляльная конц. m	$\sqrt{m}$	Удельная теплоемк. c_p	Кажущаяся моляльн. теплоемкость, Φ_c
0	0	0,9980	(—13,2)*
0,3061	0,5533	$0{,}981_4$	—1,79
0,5035	0,7096	$0{,}967_2$	—9,47
0,9981	0,9990	$0{,}941_3$	—6,47
1,9988	1,4138	$0{,}895_5$	—3,39
3,0005	1,7322	$0{,}857_4$	—1,00
4,7890	2,1884	$0{,}802_1$	+2,00
7,0323	2,6520	$0{,}753_4$	+5,52

* Получено экстраполяцией к $m = 0$.

Приводим сначала наши новые экспериментальные данные. Они получены для $NH_4Cl — H_2O$ и $HNO_3 — H_2O$ в калориметре типа Вревского, а для $CaCl_2$ и $MgCl_2$ в водных растворах — в адиабатическом калориметре Ланге — Мищенко [6].

Φ_c и $\overline{C}_{p_2}^{0}$ NH_4Cl в водном растворе при 25° С*. В табл. 1 приводятся опытные значения c_p и найденные из них значения Φ_c по новым измерениям А. М. Пономаревой. На рис. 1 показана экстраполяция этих значений к $\Phi_c^0 \equiv \overline{C}_{p_2}^{0}$ при $m = 0$. Мы видим, что $\overline{C}_{p_2\,NH_4Cl}^{0} = -13{,}2$ кал/град·моль при 25°С.

В литературе мы находим целый ряд доводов в пользу большой близости свойств ионов $NH_4^{\cdot}$ и Cl' в водном растворе при бесконечном разведении: так, например, эти ионы оказываются близкими не только по величине радиусов сольватных комплексов и теплоте гидратации *, но также и по объемным характеристикам. Кажущиеся объемы $NH_4^{\cdot}$ и Cl' в водных растворах равны между собою [см. работу Фаянса и Джонсона (8)]. По К. П. Мищенко [7] с учетом того, что положительный центр диполя воды расположен на 0,25 Å ближе к периферии диполя, чем отрицательный, радиусы сольватных сфер $NH_4^{\cdot}$ и Cl^- соответственно равны 3,61 и 3,54 Å, а теплоты сольватации —79 и — 79 ккал на г-ион.

* Система $NH_4Cl — H_2O$ изучена А. М. Пономаревой подробно при температурах 18, 25, 50 и 75 С, причем измерялись теплоты растворения и теплоемкости. Здесь использована только изотерма теплоемкостей 25°С.

Это позволило нам с некоторой степенью вероятности принять в первом приближении $\overline{C}^0_{p_2\,NH_4} \cong \overline{C}^0_{p_2\,Cl} \cong -6,6$ кал/град·г-ион и положить это равенство в основу рассматриваемого ниже ряда «абсолютных» темлоемкостей отдельных ионов.

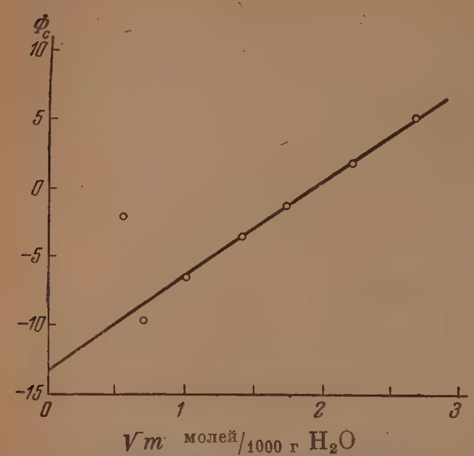


Рис. 1. Экстраполяция кажущихся теплоемкостей NH_4Cl к $m = 0$ при 25°C

Φ_c и $\overline{C}^0_{p_2}$ $MgCl_2$ и $CaCl_2$ в водном растворе. Теплоемкости ионов $Mg^{\cdot\cdot}$ и $Ca^{\cdot\cdot}$. В табл. 2 и 3 и на рис. 2 приведены интерполированные значения c_p и Φ_e для $MgCl_2'$ и $CaCl_2$ в водном растворе при 25°C *. При обработке мы сочетали измерения И. А. Курлянкина, проведенные на адиабатическом калориметре в нашей лаборатории, и данные А. П. Руцкова [9], полученные на калориметре типа Вревского. Точка для насыщенного раствора $CaCl_2$ получена Е. А. Варасовой, К. П. Мищенко и О. И. Фрост [10]. Из рис. 2 видно, что $\Phi^0_c \equiv \overline{C}^0_{p_2}$ при 25°C имеет значения: $\overline{C}^0_{p_2\,MgCl_2} = -64,5$ кал/град·моль; $\overline{C}^0_{p_2\,CaCl_2} = -67,5$ кал/град·моль. Пользуясь полученным выше значением $\overline{C}^0_{p_2\,Cl'} = -6,6$ кал/град · г-ион, мы получаем $\overline{C}^0_{p_2\,Mg^{\cdot\cdot}} = -51,3$ кал/град ·г-ион; $\overline{C}^0_{p_2\,Ca^{\cdot\cdot}} = -54,3$ кал/град·г-ион.

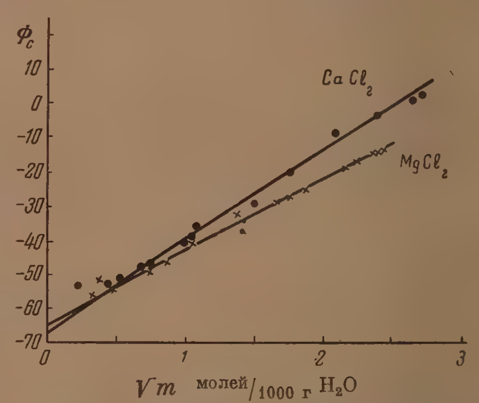


Рис. 2. Экстраполяция кажущихся теплоемкостей: × — $MgCl_2$ и ● — $CaCl_2$ к $m = 0$ при 25° C

Φ_c и $\overline{C}^0_{p_2}$ HNO_3 в водном растворе. Теплоемкость ионов NO_3' и $H^{\cdot}$. В табл. 4 приведены значения c_p и Φ_c для водных растворов HNO_3 по измерениям К. П. Мищенко [11] **. Парциальная моляльная теплоемкость HNO_3 при 25°C найдена интерполяцией значений Φ^0_c, определенных К. П. Мищенко при 2,5, 21,0, 40,0 и 60,0°C, которые соответственно равны — —34,8; —29,4; —22,2 и —16,8 кал/град·моль. Интерполяция для 25°C дает $\Phi^0_c \equiv \overline{C}^0_{p_2} = -27,9$ кал/град·моль.

Вычисленные отсюда парциальные моляльные теплоемкости ионов NO'_3 и H^+ в нашей шкале равны $\overline{C}^0_{p_2\,NO_3'} = +3,8$ кал/град. г-ион; $\overline{C}^0_{p_2\,H'} = -31,7$ кал/град·г-ион.

В табл. 4 для примера приводятся данные для изотермы 21,0°C.

* Для систем $MgCl_2 — H_2O$ и $CaCl_2 — H_2O$ кроме теплоемкостей И. А. Курлякиным изучены также интегральные теплоты растворения при 25°C. Эти данные будут опубликованы в другом месте.

** Для системы $HNO_3 — H_2O$ изучены теплоемкости при четырех температурах [11] и интегральные теплоты растворения при 40°C во всех областях концентраций [13].

Таблица 2

Теплоемкость водных растворов хлористого магния при 25° С по данным И. А. Курлянкина и А. П. Руцкова [9]

Моляльная конц., m	$\sqrt{m}$	Удельная теплоемк. (по сглаженной кривой) c_p	Кажущаяся моляльн. теплоемк., Φ_c
0	0	0,9980	(—64,5)*
0,0555	0,2356	$0,990_0$	—50,3
0,1061	0,3257	$0,982_1$	—56,6
0,1110	0,3333	$0,982_0$	—50,9
0,1388	0,3726	$0,977_9$	—51,8
0,222	0,471	$0,965_5$	—54,6
0,555	0,745	$0,921_5$	—50,1
0,750	0,866	$0,899_0$	—46,6
1,110	1,054	$0,861_5$	—41,0
1,853	1,361	$0,796_8$	—32,7
2,775	1,666	$0,726_5$	—28,7
3,079	1,755	$0,707_5$	—27,0
3,469	1,863	$0,686_5$	—24,4
4,625	2,151	$0,636_5$	—17,6
4,914	2,217	$0,626_5$	—15,9
5,551	2,356	$0,605_0$	—13,2
5,709	2,389	$0,600_5$	—12,4
5,805	2,409	$0,597_5$	—12,1

* Получено экстраполяцией к $m = 0$.

Таблица 3

Теплоемкости водных растворов хлористого кальция при 25° С по данным И. А. Курлянкина и А. П. Руцкова [9]

Моляльн. конц. m	$\sqrt{m}$	Удельная теплоемк. (по сглаженн. кривой) c_p	Кажущаяся моляльн. теплоемкость, Φ_c
0	0	0,9980	(—67,5)*
0,0555	0,2356	$0,989_0$	—53,0
0,1839	0,4289	$0,428_9$	—52,5
0,2775	0,5268	$0,954_4$	—51,3
0,4741	0,6886	$0,926_6$	—47,8
0,5551	0,7451	$0,915_5$	—47,1
1,001	1,001	$0,861_3$	—41,0
1,110	1,054	$0,849_5$	—39,5
1,541	1,074	$0,805_5$	—35,5
2,220	1,490	$0,748_0$	—29,6
3,084	1,756	$0,697_2$	—20,2
4,625	2,065	$0,637_7$	— 7,1
5,551	2,356	$0,611_0$	— 1,9
6,940	2,634	$0,574_5$	+ 2,7
7,3325	2,7078	$0,565_5$	+ 3,8

* Получено экстраполяцией к $m = 0$.

Правильность полученных в нашей лаборатории парциальных моляльных теплоемкостей ионов NH_4' и NO_3' подтверждается тем, что в сумме эти значения дают парциальную моляльную теплоемкость NH_4NO_3, равную — 2,8 кал/град·моль, в хорошем согласии с определенной в работе Гуккера и Айреса [12] $\Phi_c^0{}_{NH_4NO_3} = -3,6$ кал/град·моль. Методика, примененная Гуккером, обеспечивала определение теплоемкостей с точностью до 0,01%, в то время как обычные методы, в том числе и наш, в лучшем случае дают точность до 0,1%.

В табл. 5 мы приводим, включив в нее и наши новые данные, все достойные доверия $\overline{C}_{p_2}^0$ для электролитов в водных растворах при 25°С.

Как мы отмечали выше, применяемая большинством исследователей методика обеспечивает при определении теплоемкостей растворов точность не выше 0,1%. В этом случае уже при концентрациях, несколько меньших чем $m = 1,0$ молей электролита на 1000 г воды, начинается сильный «разброс» значений Φ_c и для определения Φ_c^0 прибегают к экстраполяции к $m = 0$ из области концентраций не ниже $m = 0,25—1,0$. Такая экстраполяция кажется весьма произвольной и субъективной. Сомнительность ее отмечалась многими.

Однако в процессе обработки наших экспериментальных данных мы нашли путь для объективной проверки получаемых экстраполяцией значений Φ_c^0. Исходя из закона сохранения энергии, легко показать, что $\frac{d\Delta H_0}{dT} = \Phi_c^0 - C_p$, где $\frac{d\Delta H_0}{dT}$ — температурный коэффициент первой теплоты растворения; C_p — молекулярная теплоемкость чистого электролита. Пользуясь этой зависимостью, мы вычислили Φ_c^0 для нескольких электроли-

тов и сопоставили их с величинами, найденными экстраполяцией Φ_c. Число пригодных для такого расчета объектов весьма мало, так как температурные коэффициенты ΔH_0 могут быть вычислены только для нескольких систем, изученных политермически главным образом нами.

Таблица 4

Теплоемкости водных растворов азотной кислоты при 21,0° С по данным К. П. Мищенко [11]

Моляльн. конц. m	$\sqrt{m}$	Удельная теплоемк., c_p	Кажущаяся моляльн. теплоемкость, Φ_c
0	0	0,9989	(—29,4)*
1,2441	1,1154	$0,913_3$	—11,3
4,3514	2,0860	$0,796_5$	+ 3,7
5,593	2,365	$0,774_5$	+ 8,7
9,110	3,018	$0,732_4$	+16,2
9,767	3,125	$0,725_4$	+17,7
14,625	3,824	$0,687_6$	+22,0
26,168	5,115	$0,617_8$	+24,4
49,544	7,039	$0,562_1$	+26,6
49,679	7,908	$0,561_4$	+26,6
72,000	8,485	$0,534_0$	+27,2
85,776	9,266	$0,521_2$	+27,3
92,083	9,596	$0,519_2$	+27,5
98,298	9,915	$0,513_2$	+27,0
272,66	16,51	$0,461_2$	+27,1
618,89	24,88	$0,438_2$	+26,7
1142,5	33,8	$0,426_6$	+26,4

* Получено экстраполяцией к $m = 0$

Совпадение значений, полученных двумя независимыми путями, следует считать вполне удовлетворительным, (см. табл. 6), причем одновременно для HNO_3 выясняется преимущество данных нашей лаборатории перед литературными. Таким образом опасения, связанные с кажущейся произвольностью экстраполяции Φ_c к $m=0$, оказываются неосновательными. Следует, однако, отметить, что прямолинейная экстраполяция значений Φ_c к $m = 0$ находится в полном противоречии с традиционной теорией: требуемая теорией Дебая и Гюккеля прямолинейная зависимость Φ_c от $\sqrt{m}$ обнаруживается далеко за пределами применимости самой теории Дебая — Гюккеля.

В табл. 7 приведены парциальные моляльные теплоемкости отдельных ионов. В столбце четвертом указаны «абсолютные» значения при условии принятия $\overline{C}^0_{p_2}{}_{NH_4^\cdot} = \overline{C}^0_{p Cl'} = -6,6$ кал/град · г-ион; в столбце пятом приведены для сравнения данные из сводки А. Ф. Капустинского при условии $\overline{C}^0_{p_2}{}_{H^\cdot} = 0$; в столбце шестом дан наш ряд, отнесенный к $\overline{C}^0_{p_2}{}_{H^\cdot} = 0$.

Наш «абсолютный» ряд теплоемкостей отдельных ионов, с нашей точки зрения, отличается от остальных более логичным порядком распределения ионов по величине их теплоемкостей: теплоемкости одновалентных

Таблица 6

Расчет Φ^0_c из температурных коэффициентов первых теплот растворения при 25° С и сравнение полученных значений с результатами непосредственной экстраполяции Φ_c к $m = 0$

Электролит	Теплоемкость чистого твердого или жидкого электролита C_p	$\frac{d\Delta H_0}{dT}$	$\Phi^0_c = \frac{d\Delta H_0}{dT} + C_p$	Φ^0_c, найденные экстраполяцией измеренных теплоемкостей: наши данные	литерат. данные
NH_4Cl	+20,7	—36,0	—15,3	—13,2 [1]	—
KNO_3	+23,01	—41,3	—18,3	—	—17,8 [16]
KCl	+12,31	—42,5	—30,2	—	—28,2 [1]
NaCl	+12,14	—40,0	—28	—	—21,6 [1]
HNO_3	+26,5	—55,0	—28,5	—27,9 [2]	—21,3 [16]

Примечания: [1] Данные А. М. Пономаревой. [2] Данные К. П. Мищенко.

Таблица 5

Кажущиеся моляльные теплоемкости электролитов в водных растворах при $m = 0$ и при 25° С в кал/град·моль

Ионы	F^-	Cl^-	Br^-	J^-	OH^-	NO_3^-	MnO_4^-	$H_2PO_4^-$
Li^+	—	—16,5 [1]	—19,5 [1]	—20,2 [1]	—18,5 [17]	—5,0 [16]	—	—
Na^+	—	—21,6 [1,14]	—24,6 [1;14]	—25,3 [1,14]	—23,6 [17]	—12,6 [16]	—	—
K^+	—	—28,2 [1,14]	—31,9 [1,14]	—31,9 [1,14]	—30,2 [17]	—17,8 [16]	—33,5 [1,14]	—8,0 [15]
NH_4^+	—	—13,2 [2]	—	—	—	—3,6 [12]	—	+8,6 [15]
H^+	+3,5 [18]	—30,0 [17]	—33,0 [16]	—33, 7[16]	—	{—27,9 [11] —21,3 [16]}	—	—
Mg^{++}	—	{—64,5 [3] —48,8 [1,14]}	—	—	—	—	—	—
Ca^{++}	—	{—67,5 [3] —65,0 [1,14]}	—	—	—	—	—79,6 [1]	—
Sr^{++}	—	—70,2 [1,14]	—	—	—	—	—	—
Ba^{++}	—	—73,5 [1,14]	—	—	—	—	—	—
Zn^{++}	—	—54,6 [1]	—	—	—	—	—66,0 [1,14]	—
Mn^{++}	—	—53,3 [1,14]	—	—	—	—	—	—

Примечания: [1] Данные А. Ф. Капустинского, исправленные нами. [2] Данные А. М. Пономаревой. [3] Данные К. П. Мищенко и И. А. Курлянкина.

Таблица 7

Парциальные моляльные теплоемкости $\overline{C}^0_{p_2}$ отдельных ионов в водных растворах при 25° С и при бесконечном разведении

Ион	Радиусы ионов r_i в Å	$1/r_i$	$\overline{C}^0_{p_2}$, авторы при $\overline{C}^0_{p_2 NH_4^\cdot} = \overline{C}^0_{p_2 Cl'}$	$\overline{C}^0_{p_2}$, Капустинский $\overline{C}^0_{p_2 H^\cdot} = 0$	$\overline{C}_{p_2}$, авторы при $\overline{C}^0_{p_2 H^\cdot} = 0$
$NH_4^\cdot$	1,43	0,714	—6,6	—	+25,1
$Li^\cdot$	0,69	1,45	—9,9	+13,8	+21,8
$Na^\cdot$	0,965	1,036	—15,0	+8,4	+16,7
$K^\cdot$	1,33	0,75	—21,6	+1,8	+10,1
$H^\cdot$	—	—	—31,7	0,0	0,0
$Mn^{\cdot\cdot}$	0,91	1,10	—40,1	+6,7	+23,3
$Zn^{\cdot\cdot}$	0,83	1,20	—41,4[1]	+5,4	+22,0
$Mg^{\cdot\cdot}$	0,78	1,28	—51,3 —35,6 [1,14]	+11,2	+12,1
$Ca^{\cdot\cdot}$	1,06	0,943	—54,3 —51,8 [1,14]	—5,0	+9,1
$Sr^{\cdot\cdot}$	1,27	0,787	—57,0	—10,2	+6,4
$Ba^{\cdot\cdot}$	1,43	0,693	—60,3	—13,5	+3,1
F'	1,33	0,75	+26,9	—	—
H_2PO_4'	—	—	+14,4	—	—
NO_3'	1,89	0,529	+3,8	—21,3 [16]	—27,9
Cl'	1,86	0,538	—6,6	—30,0	—38,3
OH'	1,53	0,653	—8,6	—37,9 [16]	—40,3
Br'	1,955	0,511	—9,6	—33,0	—41,3
J'	2,18	0,459	—10,3	—33,7	—42,0
MnO_4'	2,40	0,417	—12,3[2]	—35,7[2]	—44,0[2]

Примечания: [1] Данные А. Ф. Капустинского, исправленные нами. [2] Из $\overline{C}^0_{p_2}$ для $Ca(MnO_4)_2$ и $KMnO_4$ А. Ф. Капустинского [14] и нашего значения $\overline{C}^0_{p_2}$ для $Ca^{\cdot\cdot}$.

ионов отчетливо меньше по абсолютной величине, чем двухвалентных, а порядок величин теплоемкостей для одновалентных катионов и анионов оказывается одинаковым.

На рис. 3 величины $\overline{C}^0_{p_2}$ отдельных ионов нанесены как функции $1/r_i$ и r_i. Мы видим, что указанный на рис. 1, 2 принципиальный ход кривых полностью соблюдается: значения $\overline{C}^0_{p_2}$ тем более отрицательны, чем больше радиус иона. Кроме того, на графиках $\overline{C}^0_{p_2} = f(1/r_i)$ и $\overline{C}^0_{p_2} = f(r_i)$ «прямолинейность» одинаково может считаться убедительной или проблематичной.

Поэтому нам кажется, что вышеприведенные рассуждения о значении третьего члена в уравнении (2), отражающего действие ионов на дальнюю структуру воды, вполне правильны.

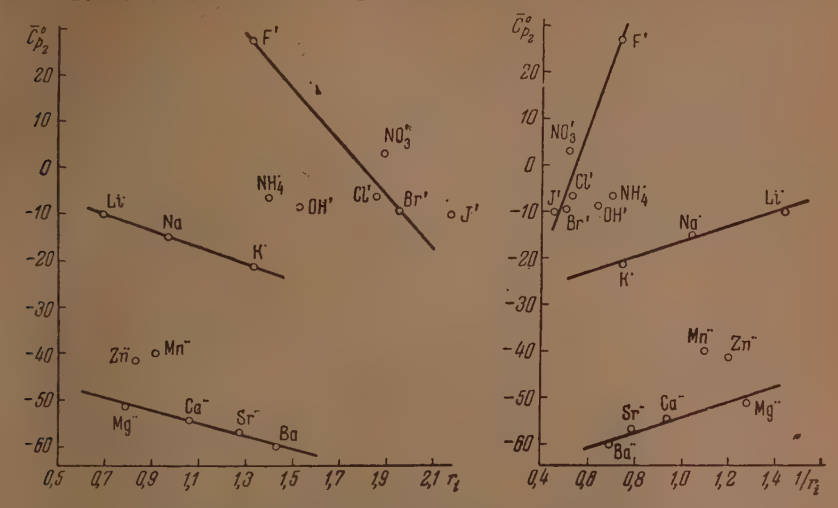


Рис. 3. Парциальные моляльные теплоемкости ($\bar{C}^0_{p_2}$) отдельных ионов в водных растворах при 25°C и при бесконечном разведении

Выводы

1. Измерены теплоемкости водных растворов NH_4Cl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ и HNO_3 при 25°C и в широком интервале концентраций. Путем экстраполяции кривых зависимости кажущихся моляльных теплоемкостей от $\sqrt{m}$ к бесконечному разведению найдены парциальные моляльные теплоемкости этих электролитов при $m = 0$.

2. Критически пересмотрены литературные данные по парциальным моляльным теплоемкостям 29 электролитов в водных растворах при $m = 0$. В результате, в сопоставлении с собственными данными, получен наиболее вероятный ряд $\bar{C}^0_{p_2}$ для 33 электролитов.

3. На основании $\bar{C}^0_{p_2 \mathrm{NH}_4^{\cdot}} \approx \bar{C}^0_{p_2 \mathrm{Cl}'}$ построен новый ряд «абсолютных» теплоемкостей 19 отдельных ионов.

4. Рассмотрение этого ряда и зависимости теплоемкостей отдельных ионов от величин их радиусов приводит к выводу, что величины $\bar{C}^0_{p_2}$ отдельных ионов в значительной степени определяются действием данного иона на строение воды.

Технологический институт
им. Ленсовета
Ленинград

Поступила
16. VII. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский. Журн. общ. химии, 12, 186, 1942.
2. R. G. Bates, J. Amer. Chem. Soc., 61, 522, 1939.
3. F. Zwicky, Phys. Z., 27, 271, 1926.
4. D. Everett, C. Coulson, Trans. Farad. Soc., 36, 633, 1940.
5. D. Eley, Trans. Farad. Soc., 15, 184, 1944.
6. E. Lange, K. P. Miščenko, Z. ph. Chem. A 148, 161, 1930.
7. К. П. Мищенко, Доклад на IV совещании по химии комплексных соединений; реферат доклада Вестн. АН СССР, 8, 93, 1948.
8. K. Fajans, O. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 64, 668, 1942.

9. А. П. Руцков, Сборн. научн.-иссл. работ Архангельского лесотехн. ин-та им. Куйбышева, № 8, 85, 1946; Журн. прикл. химии, 21, 820, 1948.
10. Е. А. Варасова, К. П. Мищенко и О. И. Фрост, Журн. общ. химии, 7, 1284, 1937.
11. К. П. Мищенко, Landolt — Börnstein, Tab. Egb. II, 1657.
12. F. T. Gucker, F. D. Ayres, T. R. Rubin, J. Amer. Chem. Soc., 58, 2118, 1936.
13. М. С. Вревский, ЖРФХО, 61, 1875, 1929.
14. А. Ф. Капустинский, Журн. общ. химии 12, 180, 1942; Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 259, 1943; № 5, 471, 1946.
15. Н. К. Воскресенская и А. П. Руцков, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 795, 1940; № 6, 895, 1940.
16. F. Rossini, Bur. of Stand., J. of Res., 7, 47, 1931.
17. K. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., 59, 2365, 1937.
18. T. Thorvaldson, E. Bailey, Canadian J. Res. Sec. B, 24, 51, 1946.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

VII. ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ Pd—H КАК ГИДРИРУЮЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

А. А. Алчуджан и А. В. Фрост

В ранних сообщениях авторов совместно с А. А. Введенским [1—4] было показано, что характер предварительной обработки чистого металлического никелевого катализатора накладывает заметный отпечаток на скорость и изменение скорости гидрирования бензола с течением времени. Так, например, на никеле, полученном восстановлением ацетата никеля, при переходе от одной температуры к другой, скорость реакции, соответствующая новой температуре, устанавливается не сразу, а лишь после постепенного изменения ее с течением времени. Аналогичные явления наблюдаются после обработки катализатора участниками реакции (H_2,C_6H_6, C_6H_{12}).

Представляло интерес изучить влияние предшествующей истории на скорость реакции и в случае других гидрирующих катализаторов. В первую очередь мы остановились на металлическом палладии. Этот металл был тем более интересен, что отношение гидрирующего агента — водорода — к палладию хотя и сложно, но наиболее подробно изучено экспериментально. И в этом случае, чтобы не вводить осложняющих факторов, мы пользовались металлическим палладием без носителя или каких-либо иных добавок.

О взаимоотношении водорода и палладия

О взаимоотношении водорода и палладия имеется большая литература. Здесь мы лишь вкратце изложим основные моменты, относящиеся к этому вопросу.

1) Водород растворяется в палладии в значительных количествах, что было установлено еще Грехэмом [5], Лисенко [6] и многими другими исследователями.

2) При понижении температуры растворимость водорода в палладии растет [7].

3) Водород с палладием образует твердые растворы α и β, что вытекает из изотерм растворимости водорода в палладии [8—10,12], особенно подробно изученных методом измерения электрического сопротивления палладия, насыщенного водородом [11].

4. При изучении изотерм растворимости водорода в палладии путем адсорбции наблюдается гистерезис, заключающийся в том, что в широком интервале изменения состава твердого раствора водорода в палладии одному и тому же составу соответствуют два давления газообразного водорода [9, 11]. Гистерезис имеет место также в отношении растворимости водорода при изменении температуры в двух противоположных направлениях [13].

5) Растворение водорода в палладии, видимо, не меняет кристаллической структуры палладия (гранецентрированная кубическая решетка), но сопровождается расширением решетки металла, которое пропорционально содержанию водорода в палладии [13, 14].

6) Изотерма растворимости водорода в палладии состоит из трех участков: на первом участке по мере увеличения давления газообразного водорода растворимость его в палладии растет, затем наступает нерезкий перелом и переход ко второму участку, где при незначительном увеличении давления газообразного водорода количество растворенного в палладии водорода непрерывно возрастает, достигая некоторого предела, и, наконец, снова происходит перелом и переход к третьему участку, где давление га-

зообразного водорода опять резко растет при незначительном увеличении растворимости водорода. Первый участок соответствует содержанию в палладии приблизительно до 10 атомов водорода на 100 атомов палладия (тем больше, чем выше температура в пределах до 300°С) и представляет собой α-фазу «палладий — водород». В начале второго участка наряду с α-фазой начинается образование новой β-фазы «палладий — водород» и на всем протяжении второго участка изотермы одновременно сосуществуют α- и β-фазы «палладий — водород». При содержании в палладии от 70 до 40 атомов водорода на 100 атомов палладия (в области примерно до 300°С) α-фаза исчезает и остается только β-фаза (третий участок изотермы). На протяжении второго участка при изменении содержания водорода в палладии за счет сорбции и десорбции происходит $\alpha \rightleftarrows \beta$ превращение. При увеличении концентрации водорода в палладии растет β-фаза, а при уменьшении концентрации водорода растет α-фаза «палладий — водород». При температуре выше 300° С образуется только одна твердая фаза «палладий — водород». α- и β- фазы отличаются своими физическими свойствами, в частности параметрами решетки: например, согласно [13], в зависимости от содержания водорода, параметр α-фазы меняется от 3,888 до 3,92 Å, а в случае β-фазы от 3,97 и до 4,02 Å (см. также [14]). Относительно существования химического взаимодействия водорода с палладием мнения разошлись. Одни полагали, что образуется гидрид Pd_2H (или Pd_3H_2) [15]. Другие придавали этому соединению формулу Pd_4H_2 [16]. Исходя из рентгенографического изучения растворов водорода в палладии предполагалось, что в решетке водородистого палладия кристаллические узлы попеременно заняты PdH и Pd [17]. Аналогичные взгляды были высказаны в [13].

Разрабатывая представление о фазах внедрения, Я. С. Уманский [18], в согласии с Убеллоде [19], считает, что при растворении водорода в палладии электроны водорода заполняют *s—d* электронные уровни палладия, оставшиеся свободными после перераспределения 5*s* и 4*d* электронов при образовании кристалла палладия из атомов. Число 5*s* и 4*d* электронных уровней по Мотту и Джонсу равно 0,55 на атом палладия. Такое представление о твердом растворе Pd — H нам кажется наиболее правильным. Оно объясняет, в частности, такие факты, как исчезновение парамагнетизма в твердой системе Pd — H, содержащей 0,50—0,65 водорода на атом палладия [20].

Нет сомнения, что взаимодействие водорода с палладием играет существенную роль при проявлении свойств палладия как катализатора для гидрирования. Большая растворимость и глубокое внедрение водорода в решетку палладия, изменение параметра решетки, магнитных, электрических и других свойств твердой системы Pd — H в зависимости от соотношения H : Pd (в свою очередь, определяемые давлением газообразного водорода и температурой системы), связанных с частичным или полным заполнением 5*s* — 4*d* уровней палладия электронами водорода, настолько резко выражены, что мы должны рассматривать как катализатор при гидрировании не палладий, а твердый раствор Pd — H, претерпевающий изменения в соответствии с изменениями условий гидрирования. Хотя свойства этой системы могут меняться, благодаря поглощению ею гидрируемого вещества и продуктов гидрирования, но для некоторого упрощения влиянием этих веществ мы будем пренебрегать и в качестве катализатора будем рассматривать изменяющуюся в процессе гидрирования твердую систему Pd — H.

Аппаратура, метод изучения скоростей гидрирования бензола и катализатор

Аппаратура была аналогична описанной в статье В. Р. Жарковой и А. В. Фроста [21]. Она была цельнопаянной и состояла из следующих последовательно расположенных частей: электролизера для получения водорода, хлоркальциевых осушителей водорода, реометра, реактора с палладированным асбестом для удаления следов кислорода из водорода, ловушки с твердой щелочью для сушки водорода и улавливания углекислого газа, осушителя с пятиокисью фосфора, испарителя бензола типа, описанного в [22], помещенного в ультратермостат типа NB, змеевикового реактора, припаянного к испарителю и помещавшегося в электрическую печь с легкоплавким сплавом. Температура в ультратермостате поддерживалась с точностью $\pm 0,1°$. Температура печи реактора, измеряемая термопарой с холодными концами в тающем льду, поддерживалась, как правило, с точностью $\pm 0,5°$С. Печь, помещавшаяся на подъемном механизме, после расплавления сплава и достижения необходимой температуры поднималась, и реактор погружался в сплав. После этого в течение 2—3 мин. производилась дорегулировка температуры. Температуру сплава можно было повышать за несколько минут на десятки градусов и также быстро снижать. Краны были хорошо прошлифованы и работали удовлетворительно без всякой смазки. В промежутках между опытами реактор у выхода закрывался, и вся система находилась под давлением водорода, так как электролизер никогда не выключался. Водород мог подаваться в реактор помимо испарителя (для целей приготовления и обработки катализатора).

Процент гидрирования бензола определялся по коэффициенту преломления смеси бензол — циклогексан, которое могло производиться очень часто, по методу, описанному в [2] и специальной таблице, составленной по данным Введенского [23].

Катализатор. Палладиевый катализатор был приготовлен из хлористого палладия, не содержащего согласно спектроскопическому анализу платины, алюминия, железа, но содержащего кальций и магний. Этот препарат предварительно был обработан химически чистой соляной кислотой, и нерастворившийся хлористый палладий тщательно промывался бидестиллятом. Из очищенного таким образом хлористого палладия была приготовлена палладиевая чернь. Последняя получалась действием раствора химически чистого едкого натра на раствор хлористого палладия в присутствии формалина, при комнатной температуре. Промытая уксусной кислотой и водой чернь была высушена при 93—96°С. Отдельные порции этой черни загружались в реактор и после той или иной предварительной обработки подвергались изучению на примере гидрирования бензола.

Необходимо подчеркнуть, что после обработки палладиевой черни водородом при температуре выше 250°С, она превращалась в губку с характерным серым цветом. Таким образом, за исключением оговоренных случаев, мы имели дело с палладиевой губкой.

Отдельные порции черни мы будем нумеровать как отдельные катализаторы.

Исходные вещества. Водород получался электролитически, тщательно очищался и высушивался. Бензол, свободный от тиофена, вымораживался, высушивался и отгонялся над металлическим натрием. Физические константы бензола: $n_D^{20} = 1{,}5011$, темп. кип. 80,1— 80,2° С. Все опыты производились при соотношении $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$ при общем давлении в 1 атм.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

При изучении гидрирования бензола на металлическом никеле было установлено, что если гидрирование начать на никеле, предварительно в течение нескольких часов обработанном водородом в струе при температуре опыта, то скорость* гидрирования бензола продолжительное время постепенно уменьшается и затем устанавливается на постоянном уровне. Такое изменение скорости гидрирования вполне воспроизводимо и достигается обработкой катализатора водородом в течение нескольких часов. При переходе от одних температур к другим скорость гидрирования, соответствующая новой температуре, также устанавливается после постепенного роста или падения ее, в зависимости от направления изменения температур [3,4]. Необходимо было прежде всего изучить, имеет ли место аналогичное явление на палладии.

Катализатор № 1

1 г палладиевой черни был помещен в реактор и в течение 3 ч. 30 м. обработан водородом в струе при 240° С. До начала гидрирования произошла поломка реактора, и в него попал воздух. Водород на палладии сгорел, и последний заметно разогрелся. Возможно, что при этом палладий частично превратился в губку, что твердо не установлено. После ликвидации поломки палладий был обработан нами водородом в струе в течение 1 ч. 30 м. при 200° С. После этого катализатор был оставлен на ночь в атмосфере водорода при комнатной температуре. На следующее утро катализатор в течение 35 мин. при 200° С был обработан водородом в струе, после чего через реактор пропускалась смесь водорода с бензолом при скорости струи водорода $vH_2 = 1$ л/час. После достижения постоянства скорости гидрирования при 200°С совершался переход к новой температуре. В дальнейшем переход к новым температурам совершался также после достижения постоянной, устойчивой скорости гидрирования при данной температуре. Время перехода от одной температуры к другой измерялось 3—5 мин. Соответствующие результаты приведены на рис. 1.

---

* Скорость реакции выражается процентом гидрирования бензола при прохождении газовой смеси через катализатор.

Из рис. 1 видно, что:

1) Изотерма при 200°С состоит из трех частей: нисходящей, восходящей и горизонтальной. Нисходящая часть объясняется тем, что в первые минуты после пуска струи смеси водорода с парами бензола через реактор, в последнем соотношении водорода к бензолу больше, чем 4 : 1, так как реактор до этого содержал только водород. За счет этого скорость гидрирования в первые минуты должна оказаться несколько повышенной (хотя это не всегда наблюдается вследствие маскирующих влияний других процессов). Затем в реакторе устанавливалось постоянное соотношение бензола к водороду, и наблюдаемые изменения скорости гидрирования во

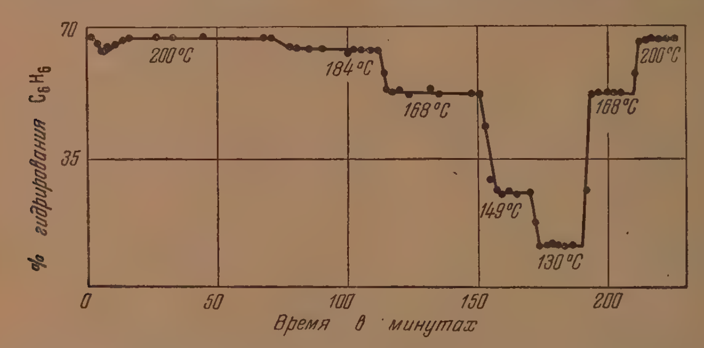


Рис. 1. Влияние изменений температуры на скорость гидрирования, выраженную в процентах гидрирования C_6H_6 за одно прохождение через катализатор № 1. Pd — 1 г. Условия гидрирования: $v_{H_2} = 1{,}00$ л/час, $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$

времени (при постоянной температуре) уже не объясняются указанной причиной. Таким образом, при гидрировании на палладии, хранившемся в атмосфере водорода, а затем обработанном водородом в струе при температуре опыта 200°С, начальная скорость гидрирования оказывается пониженной, затем она несколько растет и устанавливается на постоянном уровне (рис. 1, изотерма при 200°С).

2) При переходе от одной температуры к другой, скорость гидрирования, соответствующая новой температуре, устанавливается практически сразу.

По данным рис. 1 была построена кривая зависимости процентов гидрирования от температуры (см. кривую *I* рис. 3). Из рассмотрения этой кривой получалось впечатление, что максимум кривой зависимости процентов гидрирования от температуры (температурный максимум) находится в области, близкой к 200°С, между тем как при изучении того же процесса на палладии, нанесенном на асбесте, в работе А. А. Алчуджана, В. Р. Жарковой, А. А. Введенского и А. В. Фроста [24] было установлено, что этот максимум находится при более высоких температурах (выше 250°С).

Нужно было установить, действительно ли в данном случае температурный максимум находится в другой области, или мы имеем дело с иным явлением?

Катализатор № 2

Установление области «температурного максимума» правильнее было бы произвести при процентах гидрирования, далеких от 100. Поэтому было взято 0,4 г палладиевой черни. Последняя была обработана водородом в струе в течение 6 час. при 303°С и вслед за этим в течение 45 мин. при 276°С (при всем этом палладиевая чернь превратилась в «губку»), после чего начато было гидрирование бензола при $v_{H_2} = 1{,}00$ л/час.

Соответствующие результаты приведены на рис. 2.

Из рассмотрения результатов гидрирования бензола на катализаторе № 2, приведенных на рис. 2, можно установить, что после длительной обработки палладиевой черни в струе водорода при 303° и затем 276°С, при

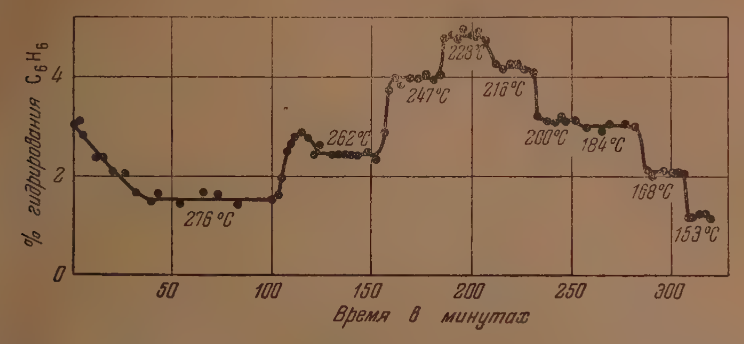


Рис. 2. Влияние изменений температуры на скорость гидрирования с катализатором № 2 0,4 г. палладиевой губки. Палладиевая чернь предварительно была обработана в струе водорода 6 час. при 303° и 45 мин. при 276°С. Условия гидрирования: $v_{H_2} = 1{,}00$ л/час; $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$

которой чернь явным образом превращается в губчатый палладий: 1) при гидрировании бензола при 276°С скорость гидрирования в течение значительного времени уменьшается и затем устанавливается на постоянном уровне; 2) после перехода от 276 к 262°С скорость гидрирования при 262°С сначала возрастает, затем снижается, проходя через максимум, и только после этого устанавливается на постоянном уровне; 3) температурный максимум лежит между 247—228°С и 4) кривая изменения скорости гидрирования с изменением температуры при переходе от 200° к 184°С претерпевает «излом».

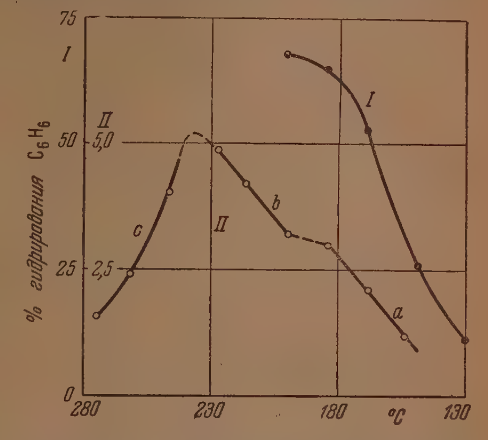


Рис. 3. Кривые зависимости скорости гидрирования C_6H_6 от температуры на металлическом палладии, полученные на активном палладиевом катализаторе № 1 (кривая *I*) и менее активном палладиевом катализаторе № 2 (кривая *II*). Скорость гидрирования выражена в процентах гидрирования, как на рис. 1 и 2

Последнее обстоятельство более ясно видно на кривой *II* рис. 3, построенной по данным рис. 2.

Что «излом» на правой ветви кривой *II* рис. 3 обусловлен не случайным явлением, а какими-то изменениями в твердой системе Pd—H, которая образуется в условиях гидрирования, вытекало из следующего. Гидрирование бензола на палладии при соотношении $H_2 : C_6H_6 > 3 : 1$ в первом приближении можно считать реакцией нулевого порядка [24, 25]). Можно было по данным кривой *I* рис. 3 (соответственно данным рис. 1) построить график $\lg K$ (% гидрирования)—$\frac{1}{T}$, который и представлен на рис. 4.

Как видно из рис. 4, три точки, соответствующие 168,149 и 130°С, образуют прямую, а две точки (200 и 184°С) в области загиба кривой *I*

(рис. 3) естественным образом не располагаются на этой кривой. Рассчитанная по этому графику энергия активации равна 14320 кал/моль.

Аналогично этому построен график $\lg K - \frac{1}{T}$ для правой ветви кривой *II* рис. 3 (соответственно данным рис. 2, полученным на катализаторе № 2), изображенным на рис. 5.

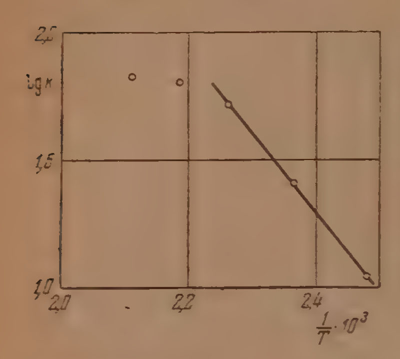


Рис. 4. График $\lg K - \frac{1}{T}$ по данным кривой *I* рис. 3, полученным на катализаторе № 1

Оказывается, что на этом графике $\lg K - \frac{1}{T}$ точки, соответствующие процентам гидрирования до «излома» кривой (участок *b*) и после излома кривой (участок *a*) естественным образом образуют две самостоятельные прямые. При этом энергия активации, соответствующая прямой *b* (228, 216 и 200° С), равна 6970 кал/моль, а прямой *a* (184, 168 и 153° С) равна 11660 кал/моль. Эта энергия активации (11660 кал/моль) более близка к полученной в опыте с катализатором № 1 (14320 кал/моль) чем энергия активации (6970 кал/моль), соответствующая участку *b* кривой *II* рис. 3 (полученная из прямой *b* рис. 5).

Различие в энергиях активации, соответствующее участкам *b* и *a* кривой *II* рис. 3, могло бы быть приписано различию температурных областей, в которых определялись эти величины. Близость же их для участка *a* кривой *II* рис. 3 (катализатор № 2) и кривой *I* рис. 3 (катализатор № 1) могло бы быть приписано близости температурных областей, в которых определялись соответствующие им энергии активации.

Однако «излом» кривой *II* рис. 3, а значит, и такое значительное различие в энергиях активации до и после излома можно было бы объяснить изменением в твердой системе Pd — H, которое могло бы произойти при переходе от одной температуры к другой в пределах определенной области температур.

Изменения в состоянии системы Pd — H, вероятно, происходят в процессе гидрирования и при постоянной температуре.

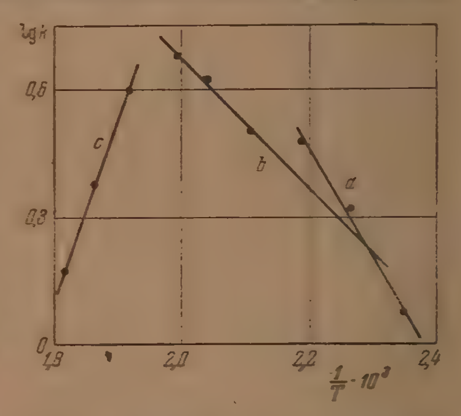


Рис. 5. График $\lg K - \frac{1}{T}$ по данным кривой *II* рис. 3, полученным на катализаторе № 2

Действительно, легкий подъем изотермы при 200° С (рис. 1), нисходящая часть изотермы при 276° С, максимум скорости гидрирования при 262° С (рис. 2), вместе со всеми другими приведенными данными указывали на то, что наблюдаемые «аномалии» при изучении скоростей гидрирования бензола на металлическом палладии должны быть связаны с изменениями в твердой системе Pd — H, происходящими при изменении условий пребывания Pd — H. Но с изменением состояния системы Pd — H меняются и каталитические свойства этой системы в соответствии с нашим допущением, что катализатором является не палладий, а твердая фаза Pd — H.

Чтобы закончить рассмотрение результатов опытов на катализаторе № 2, нужно указать, что скорости гидрирования, соответствующие левой

ветви кривой *II* рис. 3 (или левой ветви кривой рис. 2), где температурный коэффициент отрицателен, подчиняются уравнению Аррениуса, как это видно из прямой *c* рис. 5, что требует дополнительного обсуждения. «Энергия активации» в этом случае равна — 19850 кал/моль.

Выводы

1. Изучено действие металлического палладия в качестве катализатора для гидрирования на примере гидрирования бензола.

2. Показано, что после хранения палладия в атмосфере водорода и непродолжительной обработки его водородом в струе при 200°С в течение непродолжительного начального периода гидрирования при 200°С скорость гидрирования растет, а затем устанавливается на постоянном уровне.

3. Установлено, что палладиевая чернь при длительной обработке при температурах выше 250°С водородом превращается в губчатый палладий. После длительной обработки палладиевой черни водородом при 303°С, а затем непродолжительного времени пребывания при 276° скорость гидрирования при 276° С сначала постепенно понижается, а лишь затем устанавливается на постоянном уровне. При переходе в процессе гидрирования от 276 к 262°С скорость гидрирования бензола при 262°С проходит через максимум, после чего устанавливается на постоянном уровне.

4. Как правило, при переходе в процессе гидрирования от одних температур к другим скорость гидрирования, соответствующая новой температуре, устанавливается быстро, если не наступают какие-либо «аномалии».

5. На одном образце катализатора показано, что скорость гидрирования бензола при понижении температуры в пределах 276—247° С растет (отрицательный температурный коэффициент), а в пределах 228—153° падает (положительный температурный коэффициент). Температурный максимум на данном образце катализатора лежит в области 228—247°С.

6. Установлено, что скорости гидрирования, соответствующие различным температурам как в области положительного, так и в области отрицательного температурного коэффициента, подчиняются уравнению Аррениуса.

7. Обнаружено, что в области положительного температурного коэффициента гидрирования (228—153°) при переходе от 200 к 184°С происходит «излом» кривой зависимости скорости гидрирования от температуры и что энергии активации реакции гидрирования бензола до и после «излома» заметно отличаются друг от друга.

8. Высказано предположение, что при гидрировании бензола над палладием роль катализатора играет твердая система Pd — H, которая образуется при взаимодействии водорода с палладием. Наблюдаемые «аномальные» изменения скоростей гидрирования, с этой точки зрения, являются следствием изменения состояния системы Pd — H в процессе гидрирования и изменений условий пребывания этой системы.

Академия Наук СССР
Институт нефти
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
21.XI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Алчуджан и А. А. Введенский, Журн. общ. химии, 16, 417 1946.
2. А. А. Алчуджан и А. А. Введенский, Журн. общ. химии, 16, 420, 1946.
3. А. А. Алчуджан и А. А. Введенский, Журн. общ. химии, 18, 261, 1948.

4. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский и А. В. Фрост, Журн. общ. химии, 18, 268, 1948.
5. T. Graham, Journ. Chem. Soc., 20, 235, 1867; Liebig's Ann., Chem. Suppl., 6, 284, 1868; Phil. Mag. (4), 32, 401, 1866; Proc. Roy. Soc. (London), 16, 422, 1868; 17, 212, 1869; Pogg. Ann. Phys., 129, 549, 1866; 136, 317, 1868; 138, 49, 1869.
6. К. Лисенко, Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, 3, 307, 1871; Ber., 5, 29, 1872.
7. A. Sieverts. Z. phys. Chem., 88, 103, 451, 1914; Z. angew. Chem., 27, 337, 1914; Z. anorg. Chem., 92, 329, 1915.
8. Hoitsema, Z. phys. Chem., 17, 1, 1895.
9. B. Lambert a. Gates, Proc. Roy. Soc. A., 108, 456, 1925.
10. И. И. Жуков, Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 3, 2, 60, 1929.
11. H. Bruning, A. Sieverts., Z. phys. Chem. A., 163, 409, 1933; H. Hagen, A. Sieverts, A., 165, 1, 1933.
12. В. В. Ипатьев и В. Г. Тронев. Журн. общ. химии, 3, 78, 1933.
13. T. O. Linde, G. Borelius, Ann. Phys., 84, 744, 1927.
14. Rosenhall, Ann. Phys., 18, 1950, 1933.
15. Troost et Hautefeuille, Ann. chim. phys., (5), 2, 279, 1874; C. R., 78, 686, 1874.
16. L. J. Gillespie a. Hall, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 1207, 1926.
17. J. D. Hanawalt, Phys. Rev., (2), 33, 444, 1929. Hoitsema, Z. phys. Chem., 17, 1, 1895.
18. Я. С. Уманский, Труды Моск. ин-та стали им. И. В. Сталина, вып. XX, 1940, Изв. Сектора физ. хим. анализа АН СССР, 16, 1943; Карбиды твердых сплавов, Металлургиздат, 1947, стр. 94—119.
19. А. Убеллоде, Усп. химии, 7, 1692, 1938.
20. Biggs, Phyl. Mag., 32, 131, 1916; B. Svenson, Ann. Phys., 18, 299, 1933; A. Sieverts u. Ю. Danz, Z. phys. Chem. B., 38, 61, 1937.
21. В. Р. Жаркова и А. В. Фрост, Журн. общ. химии, 2, 534, 1932.
22. R. N. Pease a. R. B. Purdum, Journ. Amer. Chem., Soc., 55, 3109, 1933.
23. А. А. Введенский, Бюллетень ГИВД, № 4, 1933.
24. А. А. Алчуджан, В. Р. Жаркова, А. А. Введенский, А. В., Фрост, Журн. общ. химии, 4, 1170, 1176, 1934.
25. В. М. Грязнов, Л. К. Усова, А. В. Фрост, Вестн. Моск. ун-та, № 3, 107, 1949.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

VIII. ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДОЙ СИСТЕМЫ Pd—H КАК ГИДРИРУЮЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

А. А. Алчуджан и А. В. Фрост

В предыдущем сообщении [1] показано, что кривая зависимости скорости гидрирования бензола от температуры, полученная при применении губчатого палладия, как катализатора, имеет «излом» (см. рис. 2 и кривую *II* рис. 3 сообщения [1]). Было высказано предположение, что этот «излом» связан с превращениями в системе Pd — H, имевшими место при переходе в процессе гидрирования от 200 к 184°С. Нужно было воспроизвести этот «излом», при этом при более высоких процентах гидрирования, что и послужило предметом дальнейшего изучения.

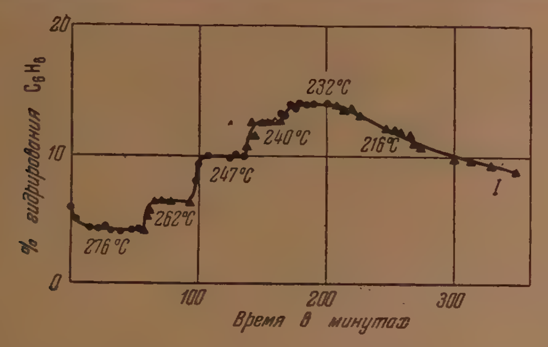


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования от изменений температуры. Скорость выражается процентом гидрирования за одно прохождение через слой катализатора. Катализатор № 3. Губчатый палладий, использованный как катализатор, был на воздухе. 1 г его в реакторе обработан в струе водорода при 276°С в течение 3 час. и вслед за этим начато гидрирование при условиях: $v_{H_2} = 1{,}0$ л/час, $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$ ($P_{C_6H_6} = 0{,}20$ атм)

Катализатор № 3. 1 г палладиевой губки, бывшей в употреблении в качестве катализатора и затем вынесенной на воздух, в реакторе для гидрирования был обработан водородом в струе в течение 3 час. при 276°С. Непосредственно за этим начато гидрирование бензола. Условия гидрирования: $v_{H_2} = 1{,}00$ л/час, $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что 1) если губчатый палладий длительное время обработать водородом при 276° С и непосредственно за этим при этой же температуре начать гидрирование бензола, то скорость гидрирования сначала снижается, а затем устанавливается на постоянном уровне; 2) при 262°С отсутствует «максимум» скорости гидрирования, наблюденный в опыте с катализатором № 2 (рис. 2) [1], при котором палладий, в отличие от

данного случая, предварительно был обработан водородом при 303°С; 3) при переходе от одной температуры к другой скорости гидрирования, соответствующие новым температурам, достигаются быстро (в пределах 10 мин.); 4) в отличие от предыдущего при 216°С скорость гидрирования продолжительное время снижалась и в течение 150 мин. не было достигнуто

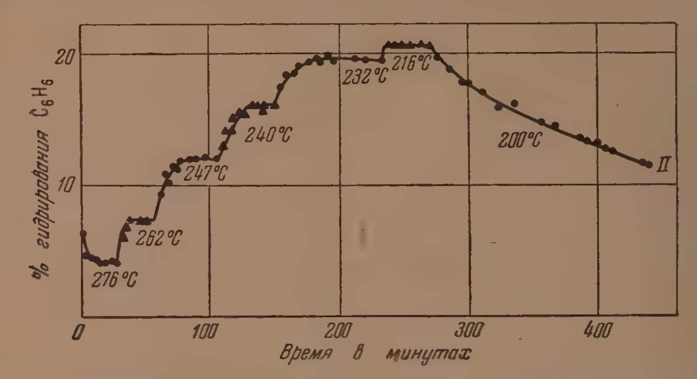


Рис. 2. Катализатор № 3 при 276° С в течение 1 часа обработан воздухом в струе, затем 4 ч. 40 м. водородом в струе и вслед за этим начато гидрирование C_6H_6. Обозначения см. на рис. 1

постоянство. Могло показаться, что здесь происходит «отравление» катализатора, но для этого не было никаких оснований: водород тщательно очищался, данный образец бензола многократно и успешно применялся для изучения гидрирования и т. д. Кроме того, из предыдущей работы [1] мы знали, что в работе катализатора Pd — H может наступить «излом», который мы приписывали превращению в системе Pd — H, что, вероятно, имело место и в данном случае. Для большей убедительности опыт еще раз был повторен, что и описывается ниже.

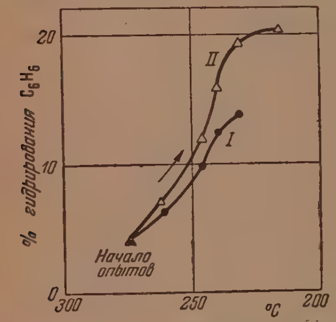


Рис. 3. Кривые зависимости скорости гидрирования, выраженной в процентах гидрирования C_6H_6 от температуры по данным рис. 1 и 2

После получения только-что описанных результатов катализатор № 3 при 276°С в течение 1 часа был обработан воздухом в струе, а затем в течение 4 ч. 40 м. водородом в струе. Непосредственно за этим начато гидрирование, при обычных условиях : $v_{H_2} = 1,00$ л/час, $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$ ($P_{C_6H_6} = 0{,}20$ атм).

Результаты этого опыта приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, результаты предыдущего опыта в общем были воспроизведены. Следует обратить внимание на то, что по сравнению с предыдущим в данном опыте 1) постоянная скорость гидрирования бензола при новой температуре устанавливалась после длительного времени, в течение которого она увеличивалась; 2) при одних и тех же температурах скорость гидрирования в этом опыте выше, чем в предыдущем, хотя при 276°С эти скорости одинаковы; температурные коэффициенты гидрирования в этих двух опытах также различны; 3) «излом» в работе катализатора Pd — H наблюдался при переходе от 216 к 200° С, в то время как в предыдущем опыте он наблюдался при переходе от 232 к 216°С. Вполне понятно, что превращения в системе Pd — H в процессе гидрирования могут наблюдаться в различных условиях, что зависит от начального состояния системы, режима гидрирования, процентов гидрирования.

На рис. 3 и 4 приведены кривые зависимости процентов гидрирования бензола от температуры и графики $\lg k - \frac{1}{T}$, построенные по результатам, полученным на катализаторе № 3 и представленным на рис. 6 и 7.

На рис. 1, 2, 3 и 4 цифрами *I* и *II* обозначены графики соответственных опытов. Из рис. 3 и 4 видно, что на одном и том же образце губчатого палладия, но имевшего различную активность, различен и температурный коэффициент реакции. Отрицательная «энергия активации» для менее активного состояния (*I*) равна — 16690 кал/моль, а для более активного состояния — 21620 кал/моль.

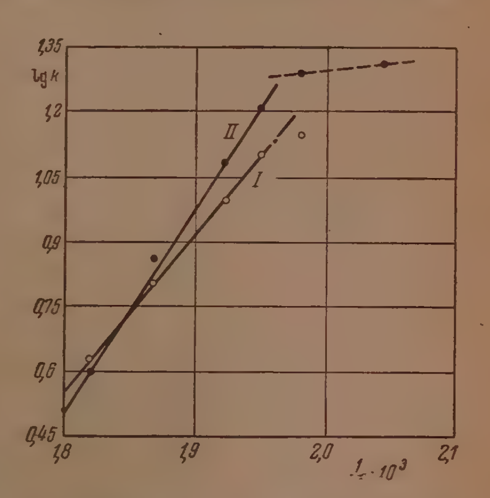


Рис. 4. График $\lg k - \frac{1}{T}$ по данным опытов с катализаторами № 3 и 4 (рис. 1 и 2)

К а т а л и з а т о р № 4. Была сделана еще одна попытка изучения «излома» в каталитической активности системы Pd—H. Для этого 0,6 г свежей палладиевой черни были обработаны в реакторе водородом в струе в течение 2 ч. 15 м. при 303°С и 1 часа при 276°С, после чего непосредственно было начато гидрирование при 276°С. Условия гидрирования прежние: $v_{H_2}=1{,}00$ л/час, $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$. Результаты, являющиеся очень интересными, приведены на рис. 5.

Отметим характерные моменты этого опыта: 1) предварительная обработка свежей палладиевой черни аналогична примененной в опыте с катализатором № 2, т. е. гидрирование начато после обработки черни водородом в струе сначала при 303° С, затем при 276°С. Оказалось, что изотерма,

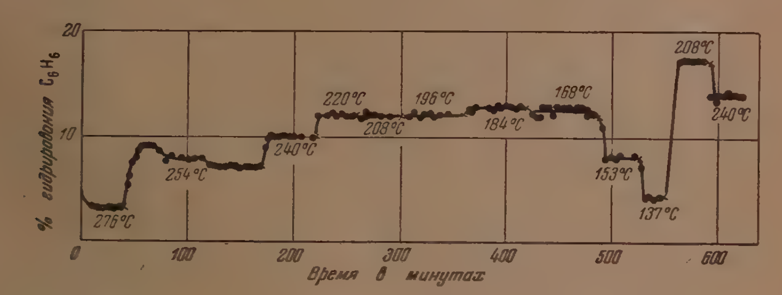


Рис. 5. Катализатор № 4, 0,6 г палладиевой черни обработаны водородом в струе в течение 2 ч. 15 м. при 303°С и вслед за этим 1 час при 276°С, после чего непосредственно было начато гидрирование бензола при условиях: $v_{H_2} = 1{,}00$ л/час, $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$ ($P_{C_6H_6} = 0{,}20$ атм). Обозначения см. рис. 1

полученная при следующей за 276°С температурой, имеет сложный вид. Из последующего будет видно, что такого рода картина наблюдается и в иных условиях. 2) При переходе от 220 к 208 и 196°С скорость гидрирования не меняется. При 184°С она несколько увеличивается, а при 168°С в среднем (здесь наблюдался разброс точек) скорость гидрирования равна

таковой при 220°С. Эти результаты можно было бы толковать так, что в широком интервале температур энергия активации практически равна нулю. Только в узкой температурной области, когда скорость гетерогенно-каталитической реакции с изменением температуры проходит через максимум, энергию активации можно принять равной нулю. Аналогичное явление в широких областях температур для подобных реакций неизвестно. Кажется правдоподобным, что практическое постоянство скорости гидрирования бензола на палладии на протяжении 220—168°С является следствием глубоких превращений в системе Pd — H, происходивших в пределах температур, примыкающих к области температурного максимума этого процесса. Таким образом, равенство энергии активации нулю в такой широкой области температур — явление случайное. Следует указать, что несколько позже, в той же лаборатории, где проводилась данная работа, аналогичное явление было наблюдено на катализаторе «палладий на силикагеле» и описано в работе В. М. Грязнова, А. В. Фроста и С. С. Юфит [2]. За этой «областью нулевой энергии активации» при дальнейшем снижении температуры реакции катализатор работает нормально. Заметим, что скорость гидрирования при 168, 153 и 137°С подчиняются уравнению Аррениуса (рис. 7, прямая *а*) с энергией активации 12400 кал/моль. Все это указывает на то, что до достижения 168°С предполагаемые превращения в системе Pd — H, обнаруживаемые в процессе гидрирования, были закончены. В области 276 — 240°С отрицательная энергия активации равна — 19220 кал/моль (рис. 7, прямая *б*).

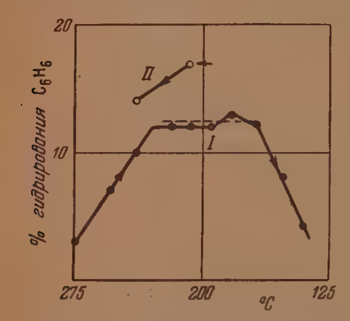


Рис. 6. Катализатор № 4. Кривая построена по данным рис. 5

3) Важно было установить скорости гидрирования при обратном переходе к повышенным температурам. Удалось вернуться только к 208 и 240°С. Скорости гидрирования оказались при этом более высокими, чем первоначально полученные при соответствующих температурах. Результаты описанного опыта представлены также на рис. 6.

Повышение скорости гидрирования, т. е. рост активности катализатора, при обратном температурном ходе от низких температур к высоким трудно понять иначе, чем в связи с превращениями в системе Pd — H. В случае малоактивного состояния Pd — H при обратном температурном ходе активность системы Pd — H оказалась пониженной. Последнее надо объяснить задержками в превращении в системе Pd — H при обратном температурном ходе (гистерезис) или тем, что при прямом температурном ходе, т. е. при понижении температур, «равновесное» состояние системы Pd — H — H_2 в условиях гидрирования не было достигнуто и что оно было достигнуто при понижении температуры. Эти данные приведены на рис. 8.

Картину аналогичного характера наблюдали Н. Д. Зелинский и Г. Павлов [3] при дегидрировании циклогексана на палладированном асбесте и Н. Д. Зелинский [4] при дегидрировании декагидронафталина на платинированном угле. Дегидрирование ими проводилось в порядке повышения температур, после чего возвращались к низким температурам, при которых активность катализатора оказалась пониженной. Это они, естественно, объясняли спеканием катализатора при высоких температурах, которое ведет к понижению активности катализатора. Но в нашем случае такое объяснение не приложимо, так как мы переходили от высоких температур к низким и обратно, и вопросы спекания исключаются. Тем более этого нельзя сделать для случая, когда активность при обратном ходе оказывается повышенной (рис. 5 и 6). Нет сомнения, что наблюдае-

мые нами явления надо объяснить различным состоянием системы Pd —H в различных случаях.

Система Pd — H, образующаяся при взаимодействии водорода с палладием, сложна и подвергается изменению с изменением условий, при которых она находится. Об основных вопросах взаимоотношения водорода с палладием, характерных свойствах системы Pd — H и взглядах на сущность этой системы, краткое изложение было дано в предыдущем сообщении [1].

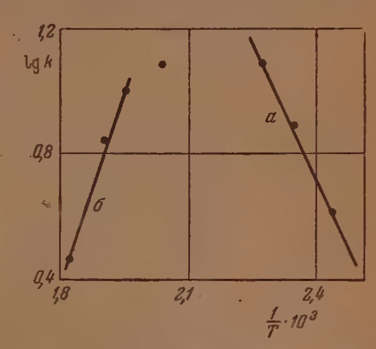


Рис. 7. Катализатор № 4. График $\lg k - \frac{1}{T}$. По данным рис. 5 и 6

Здесь следует указать, что при изучении условий образования α- и β-фаз Pd — H и их взаимного частичного или полного превращения исследователи часто имели дело или с компактными образцами палладия (проволока, жесть, как, например [5, 6], или с губчатым палладием, прокаленным при 400°C (например [7,8]). Во всяком случае эти условия относятся ко всей массе палладия, и полученные результаты являются средними для всей массы его.

В связи с этим нужно напомнить, что полное превращение α-фазы Pd — H в β-фазу при температурах описываемых здесь опытов, согласно [5—8] и другим работам, цитируемым в [1], требует, большей частью, давления газообразного водорода примерно от 1 до 5 атм, в то время как наши опыты проводились при давлении водорода не выше 1 атм.

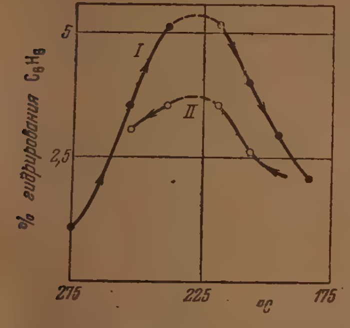


Рис. 8. Зависимость скорости гидрирования от температуры. Обозначения см. рис. 1 Данные рис. 8 получены на катализаторе № 4, после обработки водородом в струе в течение 3 час. при 350° C и в течение 1 часа при 276° C. Гидрирование проведено в порядке понижения температуры, начиная от 276 до 186° C и затем в обратном порядке. Условия гидрирования: $v_{H_2} = 1{,}00$ л/час, $H_2 : C_6H_6 = 4:1$ ($P_{C_6H_6} = 0{,}20$ атм)

Как известно, для катализа очень существенна развитая поверхность катализатора, что обеспечивается, в первую очередь, его мелкокристаллической частью или в общем его поверхностным слоем, где в подавляющей массе и сосредоточена каталитически активная поверхность. Свободная энергия этой мелкокристаллической части катализатора должна быть значительно больше, чем у грубодисперсного или компактного вещества. Поэтому условия образования α- и β-фаз Pd — H и их взаимного превращения на тонкодисперсной части катализатора могут существенно отличаться от таковых для грубодисперсного или компактного палладия. Вполне вероятно, что изменения каталитических свойств системы Pd — H определяются как раз изменениями состояния Pd — H в этой каталитически действующей активной поверхностной чати палладия. Таким образом, изучением каталитических свойств системы Pd — H улавливаются изменения состояния ее, в первую очередь, в этой поверхностной части, в то время как другие методы изучения состояния системы Pd — H отражают изменения таковой во всей массе. С другой стороны, вероятно, для заметного изменения каталитических свойств системы Pd — H не обязательно полное превращение α-фазы Pd — H в β-фазу, и обратно. Поэтому мы считаем, что такие превращения системы Pd — H, которые сопровождаются изменением каталитических свойств,

возможны в широком интервале температур при варьировании давления газообразного водорода в пределах 1 атм, т. е. в условиях наших опытов. Надо подчеркнуть, что $\alpha \rightleftarrows \beta$- превращению Pd — H, определяющемуся собственно концентрацией водорода в твердой фазе Pd — H, в значительной степени должно способствовать расходование водорода на гидрирование из той самой твердой фазы.

В условиях проведения опытов по каталитическому гидрированию бензола с применением палладия как катализатора должны иметь место следующие явления. При обработке палладия водородом ($P_{H_2} = 1$ атм) образуются α-β-фазы Pd — H в определенных соотношениях (при этом в частных случаях количество α- или β-фазы может равняться нулю), зависящих от температуры, продолжительности обработки палладия водородом и состояния палладия (или Pd — H). Как только начинается пропускание над катализатором смеси водорода с парами бензола, давление газообразного водорода над Pd — H уменьшается от 1 атм до $P_{H_2} = 1 - P_{C_6H_6}$, так как суммарное давление смеси водорода и паров бензола равно 1 атм. Уже вследствие этого концентрация водорода в Pd — H должна уменьшаться и β-Pd — H должна переходить в α-Pd — H. Этот процесс будет усиливаться за счет расходования водорода на гидрирование из самой фазы Pd — H, в частности за счет водорода, освобождающегося при превращении β-Pd — H в α-Pd — H. На эту возможность указывает работа Д. П. Добычина и А. В. Фроста по гидрированию растворенным в палладии водородом [9], правда, осуществленному при низких температурах и давлениях. В условиях гидрирования концентрация водорода в палладии будет определяться не только давлением газообразного водорода, но и скоростью гидрирования: чем больше скорость гидрирования, тем больше водорода будет расходоваться на гидрирование, и тем меньше его будет растворяться в палладии; тем самым определится количественное соотношение α- и β-фаз Pd — H, так как последнее определяется концентрацией водорода в палладии. Таким образом, в условиях гидрирования превращения в системе Pd — H должны происходить не только при переходе от одной температуры к другой, но и при постоянной температуре, что должно сопровождаться изменением скорости гидрирования с течением времени.

Если катализатор достаточное время хранить в атмосфере водорода при низкой температуре, при которой образуется значительно больше β-фазы Pd — H, чем при высоких температурах, а гидрирование сразу начать при высоких температурах, β-фаза Pd — H также должна превращаться в α-фазу, и при этом скорость гидрирования должна меняться с течением времени.

Ко всему этому надо добавить, что всегда существует возможность запаздывания превращения β-фазы Pd — H в α-фазу (гистерезис), что дополнительно будет осложнять картину изменения активности системы Pd — H.

Ниже описываются опыты, в известной мере иллюстрирующие сказанное.

К а т а л и з а т о р № 5. 1 г палладиевой черни был обработан водородом в струе в течение 2 ч. 30 м. при 350°С и вслед за этим в течение 4 ч. 10 м. при 224°С. Непосредственно после этого начато гидрирование при этой же температуре, $v_{H_2} = 1{,}00$ л/час и $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$. Результаты изображены кривой *1* рис. 9.

Результаты гидрирования бензола на катализаторе № 5 представляют сложную картину. Из рассмотрения кривой *1* видно, что сначала скорость гидрирования увеличивается, достигает максимума и затем снижается (*I*), далее в течение продолжительного времени она сохраняется на постоянном уровне (*II*), после чего снова происходит снижение скорости гидрирования почти по линейному закону (*III*). Наконец, снова достигается горизонтальный участок (*IV*).

На катализаторе № 5 был проведен ряд других опытов, которые будут описаны позже. При конечных процентах гидрирования, равных 22%, опыт был прекращен, и катализатор в течение ночи был сохранен в атмосфере водорода, при комнатной температуре. На следующее утро реактор был помещен в печь при 224°C, и немедленно было начато гидрирование бензола. Полученные результаты, аналогичные результатам предыдущего опыта, представлены кривой *2* рис. 9.

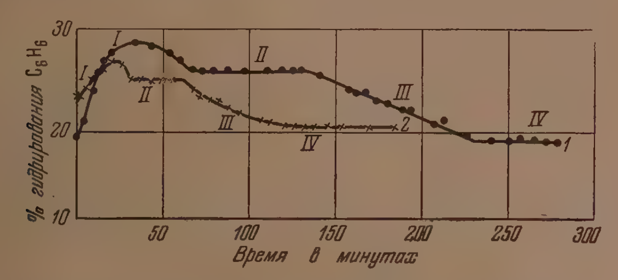


Рис. 9. Катализатор № 5. Кривая *1* получена после предварительной обработки 1 г свежей палладиевой черни водородом в течение 2 ч. 30 м. при 350°C, а затем 4 ч. 10 м. при 224° C. Условия гидрирования: $t = 224°$ C, $v_{H_2} = 1{,}00$ л/час; $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$ ($P_{C_6H_6} = 0{,}20$ атм). Обозначения см. рис. 1

Не всегда изотермы гидрирования бензола на Pd— H при 224°C имеют вид, изображенный на рис. 9. Характер изменения процента гидрирования с течением времени при этой температуре может быть иным. Это зависит как от ближайшего к опыту гидрирования характера обработки Pd — H, так и от более раннего состояния Pd — H. Некоторые данные, полученные в разное время, показаны кривыми *I*, *II* и *III* на рис. 10.

Перед получением кривой *I* рис. 10 на этом катализаторе устойчивый процент гидрирования при таком же режиме испытания колебался около 17. Затем катализатор 13 час. хранился в атмосфере водорода при комнатной температуре. После этого реактор был помещен в печь при 224°C, и сразу же начато гидрирование. Как видно из кривой *I*, проценты гидрирования после постепенного падения достигают почти прежнего уровня — около 18%.

Перед получением кривой *II* проценты гидрирования при этом же режиме колебались около 25%. После этого катализатор в течение ночи кранился в атмосфере водорода при комнатной температуре. На утро хатализатор в течение 3 ч. 40 м. при 224°C был обработан водородом в струе, и затем начато было гидрирование. Как видно из кривой *II*, скорость гидрирования постепенно снижалась и затем достигла постоянного уровня. Интересно, что эта скорость (около 30,3% гидрирования) гораздо выше, чем была до этого (около 25% гидрирования).

Предистория катализатора до получения кривой *III* аналогична таковой перед получением кривой *I* рис. 10. Разница заключается в том, что до получения кривой *III* устойчивые проценты гидрирования колебались около 35,5%, а при получении этой кривой 39%, т. е. активность катализатора повысилась.

Изменение скорости гидрирования бензола на Pd — H в ходе гидрирования при постоянном режиме, представленные на рис. 10, при сопоставлении с ближайшей предисторией катализатора, опять делают вероятным предположение, что характер действия и активность палладия связаны с состоянием и изменениями в системе Pd — H. В частности, эти данные снова наводят на мысль, что растворенный в α-фазе палладия водород

или водород, освобождающийся при разрушении β-фазы Pd — H и образующий α-фазу, может ускорять реакцию гидрирования. За счет этого в начальный период ведения реакции скорости гидрирования в ряде случаев (см., например, рис. 10) оказываются повышенными.

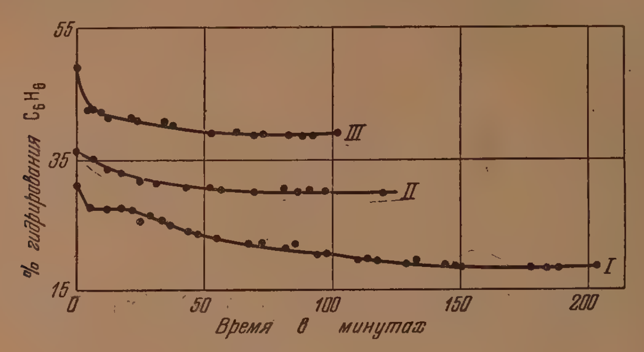


Рис. 10. Обозначения см. рис. 1

Выводы

1. Показано, что при гидрировании бензола на губчатом палладии, обладающем сравнительно высокой активностью, при переходе от одной температуры к другой, при определенных температурах (при 216°C в одном случае, при 200°C в другом), скорость гидрирования необычайно длительное время непрерывно понижается, в то время как вообще при переходе от одних температур к другим постоянные скорости гидрирования, соответствующие новой температуре, достигаются быстро.

2. При гидрировании на одном образце губчатого палладия наблюдено, что в значительном интервале температур (220—168°C) скорость гидрирования сохраняется практически постоянной. Можно было бы считать, что энергия активации в широкой области температур равна нулю. Однако это явление было объяснено как следствие превращений, происходивших в системе Pd — H в температурной области 220—196°C. При дальнейшем понижении температур катализатор действовал нормально, что указывало на то, что и в условиях, приведенных в предыдущем пункте 2), действительно имело место превращение в системе Pd — H, но не случайное отравление катализатора.

3. Указанные в предыдущих пунктах заключения делают вполне вероятным уже высказанное в [1] предположение, что наблюдаемый при гидрировании на губчатом палладии «излом» в температурной кривой гидрирования, т. е. резкое изменение в скорости гидрирования, является следствием заметного превращения в системе Pd — H.

4. Наблюдено, что при гидрировании бензола на Pd — H в порядке понижения температур, а вслед за этим в обратном порядке — при обратном ходе скорость гидрирования оказывается или больше (при сравнительно активном Pd — H) или меньше (при относительно малоактивном Pd — H), чем при прямом температурном ходе. Этот факт связан с превращениями, происходящими в Pd — H.

5. Установлено, что при гидрировании бензола на Pd — H при постоянных условиях (температуры, скорости струи водорода, соотношения водорода в бензолу) скорость гидрирования в ходе гидрирования меняется иногда очень сложным образом. Высказано предположение, что это явление нужно приписывать как изменениям в системе Pd — H, происходящим в процессе гидрирования, так и ускорению гидрирования водородом, растворенным в α-фазе Pd — H или освобождающимся при превращении β-фазы в α-фазу Pd — H.

6. Установлено, что на системах Pd — H, обладающих несколько различной активностью, наблюдается различный температурный коэффициент реакции (в данном случае в области отрицательного температурного коэффициента реакции).

Академия Наук СССР
Институт нефти
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
21.XI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Алчуджан и А. В. Фрост Журн. физ. химии, 26, 1019, 1952.
2. В. М. Грязнов, А. В. Фрост и С. С. Юфит, Встн. Моск. гос. ун-та 1950
3. Н. Д. Зелинский и Г. Павлов, Изв. АН СССР, 17, 191, 1923.
4. Н. Д. Зелинский. Z. phys. Chem., 126, 271, 1927.
5. H. Bruning, A. Sieverts, Z. phys. Chem., A 163, 409, 1933.
6. T. O. Linde, G. Borelius, Ann. D. Phys., 84, 744, 1927.
7. B. Lambert, T. Gates, Proc. Roy. Soc. A. 108, 456, 1925.
8. J. Y. Gillespie a. F. P. Hall. J. Amer. Chem. Soc. 48, 1207, 1926.
9. Д. П. Добычин и А. В. Фрост, Журн. физ. химии, 7, 742, 1936; Acta Phys. chim. URSS, 5, 111, 1936.

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

I. КИНЕТИКА ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ УЧАСТИИ ОДНОГО СОРТА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ

С. С. Васильев

Настоящая работа ставит перед собой следующие цели.

Систематически применять методы химической кинетики к анализу общих закономерностей течения цепных реакций.

Установить систему математических соотношений, характеризующих эти реакции, которая позволила бы легко сопоставить между собою результаты, полученные до сих пор другими исследователями, разрабатывавшими теорию цепных реакций.

Установить, что в ранее опубликованных работах было верно и должно быть включено в общую теорию цепных реакций и что является ошибочным, не выдерживающим испытания метода кинетического анализа.

Внести необходимые исправления, дополнения и обобщения в существующие в настоящее время представления и формулы, описывающие течение цепных процессов.

Исходные дифференциальные уравнения кинетики цепных реакций, описанные в литературе

В 1905 году Н. А. Шилов, обсуждая вопрос о самоускоряющемся химическом процессе, писал, что «подобный процесс имеет большую внешнюю аналогию со взрывом, так как, очевидно, может быть вызван затравкой и может распространяться в пространстве со скоростью, превышающей скорость диффузии затравки; ввиду того что в такого рода процессах ускоряющим элементом является не тепло, но химический агент, то в противоположность взрывам явление может наблюдаться в строго изотермической среде, и поэтому аутокаталитические процессы можно характеризовать как «изотермические взрывы» [1] (см. стр. 221—222).

Для описания протекания таких изотермических взрывов во времени Н. А. Шилов предлагает уравнение:

$$\frac{dx}{dt} = K(B+x)(A-x), \qquad (1)$$

по поводу которого пишет: «выведенное мною уравнение относится к процессу, по крайней мере, второго порядка..., ускоряемому конечным продуктом, благодаря включению промежуточных реакций» [1] (см. стр. 231).

Н. А. Шиловым дан и интеграл уравнения (1), который получается элементарным способом и имеет вид:

$$k = \frac{4}{t(A+B)} \ln \frac{(B+x)A}{(A-x)B}, \qquad (2)$$

откуда непосредственно получаем

$$x = \frac{AB\left(e^{[A+B]kt} - 1\right)}{Be^{[A+B]kt} + A}. \qquad (3)$$

В приведенных уравнениях: A — концентрация исходных веществ, B — начальная концентрация ускорителя процесса, x — концентрация продукта реакции, k — константа скорости.

Н. А. Шиловым были даны типичные графики, демонстрирующие кинетику самоускоряющихся процессов [1], (см. стр. 259. 274, 280), а также четко сформулированы условия перехода от обычных химических процессов к процессам самоускоряющимся [1] (см. стр. 14).

В настоящем и следующих сообщениях мы ограничимся рассмотрением простейших случаев течения цепных реакций, когда убылью исходного субстрата еще можно пренебречь. Уравнение (1) для этого случая имеет вид:

$$\frac{dx}{dt} = kA(B + x), \tag{4}$$

и его интеграл:

$$x = B(e^{kAt} - 1). \tag{5}$$

В заключение своей диссертации Н. А. Шилов пишет: «существует много данных, указывающих на то, что реакции окисления протекают очень сложно» и что «явления химической индукции представляют не что иное, как вовлечение в реакцию тех промежуточных продуктов, которые по своей неустойчивости или малой концентрации в большинстве случаев не могут быть выделены в свободном состоянии» [1] (см. стр. 303).

Хотя уравнение (1) и правильно описывает общий ход течения самоускоряющихся процессов во времени, это уравнение непосредственно не отражает того, каким образом промежуточные вещества вовлекаются в реакцию и влияют на общий ход цепного процесса.

Авторы, работавшие в области теории цепных реакций после Н. А. Шилова, неизменно приходят и к его дифференциальным уравнениям (1), (4) и к их интегралам (3), (5). Поэтому главным в последующих работах является то, каким образом их авторам удается обосновать основные уравнения самоускоряющихся процессов с точки зрения тех или иных взглядов авторов на роль промежуточных стадий реакций в общем развитии этих процессов.

В своей книге «Цепные реакции» Н. Н. Семенов основное дифференциальное уравнение для скорости нарастания концентрации промежуточных активных частиц и записывает так [2] (см. стр. 88):

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + (f - g)\,n, \tag{6}$$

где n_0 означает число активных промежуточных частиц, искусственно создаваемых или спонтанно образующихся в единицу времени в единице объема, f — «число разветвлений в единицу времени в единице объема», g — число активных промежуточных частиц, гибнущих в единице объема в единицу времени.

Это уравнение математически вполне аналогично уравнению Н. А. Шилова (4), однако Н. Н. Семенов не указал на связь своего уравнения с уравнением Н. А. Шилова и не дал развернутой кинетической интерпретации указанным коэффициентам f и g. Он решил повести исследование на основе расчета «вероятностей» процессов, способствующих развитию цепных реакций и их тормозящих. При математической формулировке основных понятий, определяющих эти «вероятности», им были допущены противоречивые положения, лишившие смысла уравнение (6).

Если смотреть на величины f и g в уравнении (6) как на обобщенные кинетические константы, они должны считаться вполне не зависимыми друг от друга. Но Н. Н. Семенов вводит дополнительное условие, связывающее эти величины. В самом деле, определяя $\Delta\tau$ как «время между двумя последовательными реакциями в цепи» и называя δ — «вероятностью разветвления цепи» и β — «вероятностью гибели цепи», он полагает:

$$f = \frac{\delta}{\Delta\tau}, \tag{7}$$

$$g = \frac{\beta}{\Delta\tau}. \tag{8}$$

Далее [2] (см. стр. 71—72), рассматривая типичный пример разветвленной цепной реакции $H_2 + O_2$, Н. Н. Семенов допускает существование равенства:

$$\delta + \beta = 1, \tag{9}$$

что и равносильно установлению зависимости между f и g.

Кроме того, допустив, что δ и β связаны равенством (9), Н. Н. Семенов полагает [2] (см. стр. 89 — 90), что δ не зависит от давления, а β — обратно пропорционально квадрату давления. Это, очевидно, приводит к противоречиям. В более поздней своей работе [3] Н. Н. Семенов определяет величины f и g уже иначе, чем это сделано в уравнениях (7) и (8) *, полагая теперь

$$f = \frac{\delta}{\tau_2}, \tag{10}$$

$$g = \frac{\beta}{\tau_1}, \tag{11}$$

где τ_2 есть время, проходящее между реакцией активного центра основной цепи и реакцией разветвления, а «τ_1, есть время жизни активного центра». Очевидно, что промежутки времени $\Delta\tau \neq \tau_1 \neq \tau_2$. Поэтому формулы (10), (11) находятся в противоречии с формулами (7), (8). Кроме того, Н. Н. Семеновым так и не сформулировано — каким образом можно определить величины δ, β, $\Delta\tau$, τ_1, τ_2, а поэтому ни формулы (7), (8), ни формулы (10), (11) не дают определения величинам f и g.

Н. С. Акуловым была показана важная роль исследований Н. А. Шилова для развития теории цепных реакций [4,5], и предложены общие методы рассмотрения цепных процессов, протекающих при участии многих активных частиц.

В статье А. В. Фроста и А. Г. Шафигулина [6], подводящей итог исследованиям Н. С. Акулова, уравнение, должное описывать скорость нарастания активных частиц, представлено в такой обобщенной форме:

$$\frac{dn}{dt} = n_0' + \frac{\omega - 1}{\sigma} \frac{dx}{dt}, \tag{12}$$

где n_0' — скорость спонтанной генерации активных частиц, n—концентрация активных частиц, x — концентрация продуктов реакции, σ—число молекул конечного продукта, образующихся в одном цикле, ω — «математическое ожидание появления новой активной молекулы в конце суммарного цикла» [7].

Следует отметить, что определение «математического ожидания ω» — простое и ясное в простейших случаях — делается уже труднее для сложных цепных реакций, что может приводить к недоразумениям.

Основные формы кинетических соотношений при цепных реакциях

В качестве примера цепной реакции, заведомо протекающей при участии всего одного сорта активных частиц, рассмотрим явление лавинообразного нарастания концентрации электронов в диэлектрике в момент, предшествующий электрическому пробою последнего.

Как показано мною в другом месте [11], число эффективных столкновений электронов с молекулами газа можно выразить уравнением, аналогичным уравнению Аррениуса. Это позволяет трактовать процессы ионизации и процессы возбуждения молекул при электронных столкновениях как обычные химические реакции, в которых промежуточными активными частицами будут электроны, а продуктами реакции — ионы и возбужденные молекулы.

Пусть разряды осуществляются в смеси азота и кислорода.

Первичное образование электронов может происходить либо в силу внешней лучистой ионизации, либо в силу стекания электронов с электродов.

Этот процесс изобразим так:

$$A \rightarrow e, \tag{0}$$

где A — любой источник электронов, e — электроны.

---

* В указанной статье написано $\beta = \frac{g}{\tau_1}$, $\delta = \frac{f}{\tau_2}$.

Здесь, повидимому, имеется описка или опечатка, так как при таком способе написания была бы не соблюдена размерность.

Поэтому, выше, по аналогии с (7), (8), мы написали

$$f = \frac{\delta}{\tau_2} \quad \text{и} \quad g = \frac{\beta}{\tau_1}.$$

Процессы ионизации являются реакциями разветвления:

$$N_2 + e \to N_2^+ + 2e, \qquad \{I\}$$

$$O_2 + e \to O_2^+ + 2e. \qquad \{II\}$$

Процессы возбуждения молекул могут рассматриваться как неразветвляющиеся цепи:

$$N_2 + e \to N_2^- + e, \qquad \{III\}$$

$$O_2 + e \to O_2^- + e, \qquad \{IV\}$$

где N_2^- и O_2^- изображают разные формы возбужденных молекул азота и кислорода.

Молекулы кислорода могут захватывать медленные электроны, образуя отрицательные ионы:

$$O_2 + e \to O_2^-. \qquad \{V\}$$

Наконец, электроны могут исчезать посредством диффузии к стенкам:

$$e \to \text{стенка}. \qquad \{VI\}$$

Удобно представить процессы {I} — {V} как процессы условно мономолекулярные. Для этого положим

$$\left.\begin{aligned} &k_{\text{I}} = k_{\text{I}}^* [N_2]; \quad k_{\text{II}} = k_{\text{II}}^* [O_2]; \\ &k_{\text{III}} = k_{\text{III}}^* [N_2]; \; k_{\text{IV}} = k_{\text{IV}}^* [O_2], \quad k_{\text{V}} = k_{\text{V}}^* [O_2]; \end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

где k_N^* будут истинные кинетические константы указанных бимолекулярных реакций.

Кинетическое уравнение, изображающее изменение концентрации активных частиц — электронов — $n_e = n$, изобразится так:

$$\frac{dn}{dt} = u_0 + (2k_{\text{I}} + 2k_{\text{II}} + k_{\text{III}} + k_{\text{IV}})\, n - (k_{\text{I}} + k_{\text{II}} + k_{\text{III}} + k_{\text{IV}} + k_{\text{V}} + k_{\text{VI}})\, n =$$

$$u_0 + (k_{\text{I}} + k_{\text{II}} - k_{\text{V}} - k_{\text{VI}})\, n, \qquad (14)$$

где u_0 будет изображать скорость первичной генерации электронов посредством процесса {0}.

Мы видим, что кинетическое уравнение, изображающее изменение концентрации активных частиц, всегда может быть представлено так, что отдельно будут сгруппированы члены, изображающие исчезновение активных частиц, и отдельно члены, изображающие регенерацию активных частиц Сумму условно мономолекулярных констант, изображающих исчезновение активных частиц, изобразим через s, положив

$$\sum k_N = s. \qquad (15)$$

Константу s назовем «обобщенной кинетической константой реагирования активных частиц». Если в результате каждой такой реакции N образуется $\varkappa_N$ новых активных частиц *, сумму

$$\sum \varkappa_N k_N = r, \qquad (16)$$

будем называть «обобщенной кинетической константой регенерации активных частиц».

* Здесь используется и обобщается способ рассуждения Н. С. Акулова, примененный им при анализе физического смысла «фактора индукции» Н. А. Шилова [5].

При указанных обобщениях уравнение (14) примет вид:

$$\frac{dn}{dt} = u_0 + (r - s)\, n. \qquad (17)$$

Это уравнение по форме аналогично уравнению Н. А. Шилова (4) и уравнению Н. Н. Семенова (6), но имеет ту особенность, что теперь константы s и r определены соотношениями (15) и (16) через константы парциальных процессов совершенно точно. Остается дать общий способ вычисления константы k_{VI}, соответствующей исчезновению активных частиц путем их диффузии к стенкам сосуда.

Согласно формуле Смолуховского, среднее число столкновений, которое испытывает частица при диффузии на расстояние y, равно: $z_y = \frac{3\pi y^2}{4\lambda^2}$, где λ — свободный пробег. Н. Н. Семенов, основываясь на этой формуле [2] (см. стр. 42—43), вычисляет для активных частиц, зарождающихся по всему объему, число соударений, которое в среднем испытывает каждая частица, прежде чем она достигает стенки. Он находит для плоских стенок $z_d = \frac{\pi d^2}{16\lambda^2}$, где d — расстояние между стенками.

С другой стороны, общее число столкновений, которое испытывает каждая активная частица в единицу времени, равно $z = \frac{w}{\lambda}$, где w — средняя тепловая скорость частиц. Тогда найдем, что каждая частица может удариться о стенки в единицу времени $\frac{z}{z_d}$ раз и общее число активных частиц, достигающих в единицу времени стенки, будет $\frac{z}{z_d} n = Dn$. Величину

$$D = \frac{z}{z_d} = \frac{16}{\pi} \frac{w\lambda}{d^2} \qquad (18)$$

будем называть «кинетической константой диффузии» активных частиц.

Эта кинетическая константа D отличается от «физического коэффициента диффузии», который обозначим через $\mathcal{D}$ и который равен $\mathcal{D} = \frac{1}{3} w\lambda$. Тогда в общем случае между константами D и $\mathcal{D}$ существует связь:

$$D = K \frac{\mathcal{D}}{\rho^2}, \qquad (19)$$

где ρ — радиус сосуда, K — коэффициент пропорциональности, зависящий от формы сосуда $\left(\text{например } K = \frac{12}{\pi}\right)$. Если в кинетическом расчете цепной реакции номер уравнения, соответствующий процессу диффузии N' [в нашем примере {VI}], то соответствующая константа:

$$k_{N'} = D. \qquad (20)$$

Если не каждое столкновение со стенкой приводит к исчезновению активной частицы, то мы можем считать, что реагирование по направлению N' приводит к регенерации $\varkappa_{N'} D$ активных частиц и тогда «коэффициент аккомодации» будет равен:

$$\alpha = 1 - \varkappa_{N'}. \qquad (21)$$

Если $0 < \alpha < 1$, активные частицы выводятся из сферы реакции в результате столкновения со стенками, если $\varkappa < 0$, столкновение со стенкой возбуждает гетерогенную цепную реакцию, в результате которой число активных частиц в объеме увеличивается.

Введение кинетической константы диффузии D позволяет рассматривать процессы на стенках, как одну из возможных реакций активных частиц, не выделяя их в особый класс процессов.

Заметим далее, что неразветвленные цепные процессы характеризуются тем, что для них $\varkappa_N = 1$. Это значит, что для них $\varkappa_N - 1 = 0$. Процесс гибели активных частиц на стенках без регенерации характеризуется тем, что для них $\varkappa_N = 0$. Для процессов же, разветвляющих цепь, $\varkappa_N > 1$. Эти замечания позволяют представить константы, входящие в уравнение Н. Н. Семенова (6), следующим образом:

$$g = \sum k_N (\varkappa = 0), \tag{22}$$

$$f = \sum (\varkappa_N - 1) k_N (\varkappa > 1). \tag{23}$$

Н. Н. Семенов [2] (см. стр. 2 и 59) связывает константу g с вероятностью гибели активных частиц β и длиною цепи ν соотношением:

$$\nu = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{g\,\Delta\tau} = \frac{c}{gq\,\lambda}, \tag{24}$$

где c — скорость частицы, а q — число столкновений активного центра с молекулами газа, необходимое, чтобы активный центр вошел в реакцию. Для случая, когда активные частицы гибнут только на стенах, Н. Н. Семенов полагает [2] (см. стр. 42—43):

$$\nu = \frac{\pi}{16}\,\frac{d^2}{q\lambda^2}. \tag{25}$$

Введение связи между g, β, $\Delta\tau$, ν только осложняет расчет, не приводя к ясным результатам. Поэтому, если исключить ненужные в данном случае величины β, $\Delta\tau$, ν и воспользоваться соотношением $d = 2\rho$ и $\mathscr{D} = \frac{1}{3} c\lambda$, то из (24) и (25) получим

$$g = \frac{12}{\pi}\,\frac{\mathscr{D}}{\rho^2}. \tag{26}$$

Сравнение (26) с уравнением (19) показывает, что под величиной g в рассматриваемом случае следует понимать именно кинетическую константу диффузии D. Это делает очевидным совершенную независимость констант f и g в уравнении (6), что и доказывает полную несовместимость уравнений Н. Н. Семенова (7), (8) с его уравнением (9).

Н. С. Акулов, анализируя роль процесса диффузии активных частиц в развитии цепного процесса, пишет: «Диффузия приводит к понижению эффективного значения математического ожидания регенерации a_{pq} на величину $\lambda_0 D_p$, коэффициенты трансмутации a_{qp} (при $p \neq q$) остаются при этом неизменными» [8]. Как видно, здесь устанавливается пропорциональность дезактивизации частиц на стенках коэффициенту диффузии D_p (в нашем обозначении $\mathscr{D}$). Но множитель λ_0 остается неопределенным, в отличие от нашего соотношения (19), в котором все величины выражены вполне точно.

При посредстве констант r и s легко выразить и другие величины, которые могут служить для той или иной характеристики цепного процесса. Так, полагая

$$r - s = \varphi, \tag{27}$$

представим уравнение (17) в такой компактной форме:

$$\frac{dn}{dt} = u_0 + \varphi n, \tag{28}$$

константу φ назовем «обобщенной кинетической константой нарастания активных частиц». Интеграл уравнения (28) имеет вид:

$$n = \frac{u_0}{\varphi}\,(e^{\varphi t} - 1). \tag{29}$$

Как видно, соотношения (28) и (29) по своей математической форме вполне аналогичны соотношениям Н. А. Шилова (4), (5). Аналогичные уравнения имеются и в книге [2] и в статье Н. Н. Семенова [3] (без упоминания о их связи с аналогичными уравнениями Н. А. Шилова).

Теперь мы имеем полное разъяснение того, что же следует подразумевать под величиной φ. Например, сравнивая уравнение (28) с уравнением (14), найдем, что в рассматриваемом случае

$$\varphi = k_{I} + k_{II} - k_{V} - k_{VI}, \tag{30}$$

т. е. константа нарастания φ является разницей условных мономолекулярных констант процесса, разветвляющего цепь, и процессов, потребляющих активные частицы. Никаких специальных представлений о «вероятностях» разветвления или обрыва цепи вводить, как видно, не надо, ибо «вероятность реагирования» активных частиц по различным направлениям указывается кинетическими константами.

Однако не представляет труда вычислить и любые величины, связанные с «вероятностями» или «математическим ожиданием» процессов, связанных с цепной реакцией.

Так, для характеристики интенсивности процесса регенерирования активных частиц можно ввести понятие «математического ожидания регенерации активных частиц в результате вступления их в реакцию». Эту величину обозначим через ω; она будет равна

$$\omega = \frac{r}{s}. \tag{31}$$

Наряду с этой величиной можно ввести понятие «математического ожидания нарастания концентрации активных частиц, отнесенного к каждой спонтанно образующейся активной частице». Эту величину можно обозначить через ω_{φ}; согласно (29), будем иметь

$$\omega_{\varphi} = \frac{\varphi \cdot n}{u_0} = (e^{\varphi t} - 1). \tag{32}$$

В теории цепных реакций часто встречаются величины, характеризующие те или иные промежутки времени. Найти эти величины также весьма просто при помощи введенных выше кинетических констант.

Так, время продолжительности жизни активной частицы будет:

$$\tau_s = \frac{1}{s}. \tag{33}$$

Далее, обратим внимание на то, что концентрация активных частиц, которые образовались бы только в силу спонтанного процесса к моменту времени t, будет

$$n_0 = u_0 t \tag{34}$$

из (29) и (34)

$$\frac{n}{n_0} = \frac{1}{\varphi t}(e^{\varphi t} - 1). \tag{35}$$

Для промежутка времени:

$$t = \frac{1}{\varphi} = \tau_{\varphi}. \tag{36}$$

Отношение

$$\frac{n}{n_0} = e - 1 \sim 1{,}71. \tag{37}$$

С этого момента концентрация активных частиц, образующихся в силу цепной регенерации, будет уже значительно превосходить концентрацию, которая может быть достигнута только в силу искусственной или спонтанной их генерации. Поэтому время τ_{φ} следует называть «истинным периодом индукции цепного процесса».

Из соотношений (36), (27), (37) получаем

$$\tau_{\varphi} = \frac{\tau_s}{\omega - 1}. \tag{38}$$

У Н. С. Акулова [10] период задержки τ определяется выражением $\tau = \frac{\Delta\tau_0}{\omega - 1}$, где $\Delta\tau_0$ определено как «время развития начального звена». Это определение недостаточно четко, так как не дается определения — что считать «начальным звеном».

Заметим теперь, что образование активных частиц сопровождается образованием каких-либо «продуктов реакции». Поэтому необходимо установить связь между скоростью образования активных частиц и скоростью образования продуктов реакции.

Этот вопрос в общем виде уже рассматривался Н. С. Акуловым при вычислении им фактора индукции Н. А. Шилова [5].

Поэтому здесь заметим, что если в результате реагирования активных частиц по уравнению N образуется σ_N молекул продуктов реакции, то скорость нарастания коцентрации этих молекул будет

$$\frac{dx}{dt} = \sum \sigma_N k_N n = kn, \tag{39}$$

где «обобщенная константа образования продуктов реакции» определена равенством

$$k = \sum \sigma_N k_N. \tag{40}$$

Полагая

$$\frac{\varphi}{k} = \gamma, \tag{41}$$

из соотношений (20) и (31) получаем

$$\frac{dn}{dt} = u_0 + \gamma \frac{dx}{dt}, \tag{42}$$

которое аналогично уравнению Н. С. Акулова (12), но отличается от него тем, что величина γ выражена исключительно через кинетические константы, без промежуточного использования понятия «математического ожидания» регенерации активных частиц. В уравнении Н. С. Акулова введена также величина σ, названная «числом молекул конечного продукта, образующихся в одном цикле». Из соотношений (12), (15), (27), (31), (40), (42) следует, что надо полагать

$$\sigma = \frac{k}{s} = \frac{\sum \sigma_N k_N}{\sum k_N}, \tag{43}$$

т. е. σ есть «математическое ожидание появления продуктов реакции в результате реагирования активных частиц».

Если известна величина k, мы легко определяем и «время между двумя реакциями в цепи», которое будет равно

$$\tau_k = \frac{1}{k}. \tag{44}$$

Очевидно, что это определение может иметь значение только в том случае, если указано, к какой реакции это время относится. Если мы рассматриваем промежуток времени, когда

$$\gamma \frac{dx}{dt} \gg u_0, \tag{45}$$

мы можем определить «коэффициент индукции Н. А. Шилова» из соотношения (42) следующим образом:

$$I = -\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{\gamma} = -\frac{\sum \sigma_N k_N}{\sum (\varkappa_N - 1)\, k_N}. \tag{46}$$

Это выражение будет тождественно уравнению, полученному Н. С. Акуловым [5], с тем обобщением, что в числе констант k_N нами уже включается и кинетическая константа диффузии D, которая еще не учитывалась в формуле Н. С. Акулова.

Интеграл выражения (39) будет

$$x = \frac{k}{\varphi} \frac{u_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1). \tag{47}$$

Если выход продукта подчиняется этому уравнению, то определить величину φ не представляет труда. На участке, когда $t \gg \tau_\varphi$ и, следовательно, $e^{\varphi t} \gg 1$, берем две точки x_1 и x_2 для времени t_1 и t_2. Тогда

$$\tau_\varphi = \frac{t_2 - t_1}{\ln \frac{x_2}{x_1}}. \tag{48}$$

Таким образом, подводя итог, мы видим, что при помощи вспомогательных констант r и s нам удалось связать между собою самые разнообразные величины, которые употреблялись до сих пор в различных работах, посвященных теории цепных реакций.

Имеем

$$\varphi = r - s = f - g = (\omega - 1)\, s = \frac{\omega - 1}{\tau_s} = \gamma \cdot k = \frac{\omega - 1}{\text{[illegible]}} k = -\frac{k}{I} = \frac{1}{\tau_\varphi}. \tag{49}$$

Делая дальнейшее обобщение в определении величин r и s, мы можем распространить все выведенные соотношения и на случай реакций, протекающих при участии многих промежуточных активных частиц.

Среди перечисленных величин особое место занимает время периода индукции, обозначенное нами τ_φ и определенное формулой (48). Н. Н. Семенов принимает за период индукции величину времени τ_1, отвечающего некоторой доле израсходованного вещества, доступной регистрации в ходе эксперимента [9]. Выражая эту долю через η_1 и полагая $\eta_1 = 0{,}01$, он находит, что $\tau_1 \approx \frac{4}{\varphi}$. Не говоря уже о том, что в этом случае τ_1, оказывается значительно больше времени τ_φ, надо иметь в виду, что, определяя τ_1 как соответствующее некоторому $\eta_1 \sim x_1$, мы по уравнению (47) найдем

$$\tau_1 = \frac{1}{\varphi} \ln \left(\frac{x_1 \varphi^2}{k u_0} + 1 \right), \tag{50}$$

т. е. τ_1 оказывается зависящим от u_0 — величины, не имеющей никакого отношения к цепной регенерации активных частиц. Кроме того, ясно, что «количество расходуемого вещества, которое может быть замечено экспериментально», зависит, от средств экспериментирования и поэтому не может характеризовать природу цепного процесса.

Основные типы цепных процессов

Н. А. Шилов еще в 1905 г. сформулировал классификацию сопряженных химических реакций, подразумевая под таковыми процессы, взаимно ускоряющие или замедляющие друг друга.

При этом, в соответствии с существовавшей тогда терминологией, он называет промежуточное вещество, влияющее на скорость другого процесса, «индуктором».

Мы можем непосредственно воспользоваться формулировками Н. А. Шилова, заменив лишь термин «индуктор» термином «промежуточная активная частица». Математическая же характеристика различных процессов может быть выбрана в зависимости от того, какая величина избирается в качестве основы для характеристики цепного процесса.

Н. А. Шилов избирает для этого «фактор индукции I». Н. Н. Семенов классифицирует цепные процессы, пользуясь знаком разницы $f - g$. Н. С. Акулов избирает для классификации величину ω или период индукции τ. Однако равенства (49) показывают, что все эти способы вполне равнозначны друг другу.

Выбрав в качестве основного параметра самую простую величину φ, разделение цепных процессов представим в таком виде [1] (см. стр. 14):

1) Концентрация промежуточных активных частиц возрастает по мере взаимодействия. В этом случае

$$\varphi > 1. \quad (51)$$

2) Концентрация промежуточных активных частиц остается неизменной во время процесса их реагирования. Это значит

$$\varphi = 0. \quad (52)$$

3) Концентрация промежуточных активных частиц убывает во время процесса их реагирования. Это значит, что

$$\varphi < 0. \quad (53)$$

Случай $\varphi > 0$ характеризует типичные самоускоряющиеся процессы. Мы их уже достаточно анализировали выше. Поэтому остановимся здесь несколько подробнее на случае, когда $\varphi < 0$.

Уравнение кинетики цепных реакций (28) с учетом (49) для этого случая представится в таком виде:

$$\frac{dn}{dt} = u_0 - (1 - \omega)\, s \cdot n, \quad (54)$$

причем математическое ожидание регенерации активных частиц

$$\omega < 1. \quad (55)$$

Интегрируя уравнение (54), найдем, что концентрация активных частиц в момент времени t будет равна

$$n = \frac{u_0}{s}\,\frac{1}{1-\omega}\,(1 - e^{-s[1-\omega]t}). \quad (56)$$

Если ω мало по сравнению с единицей и время t выбрано так, что

$$s[1-\omega]\,t \gg 1, \quad (57)$$

концентрация молекул будет *:

$$n = \frac{u_0}{s}\,\frac{1}{1-\omega}. \quad (58)$$

Это выражение можно получить непосредственно из (45), положив в нем

$$\frac{dn}{dt} = 0. \quad (59)$$

Это значит, что соотношение (58) может быть справедливо тогда, когда концентрация активных частиц делается стационарной, не меняющейся во времени.

Если никакой регенерации активных частиц нет,

$$\omega = 0, \quad (60)$$

$$n = \frac{u_0}{s}, \quad (61)$$

это значит, что величина

$$\frac{1}{1-\omega} = \nu \quad (62)$$

выражает собою увеличение концентрации активных частиц в силу их цепной регенерации при условии, что концентрация эта достигла стационарного значения. Величина ν называется «длиною цепи».

* Границей применимости равенства (58) можно считать условие: $s[1-\omega]t \approx 1$.

Очевидно, что этот термин имеет физический смысл лишь при обязательном соблюдении двух условий: (55) и (57).

В случае справедливости этих условий из соотношений (39), (58) и (62) скорость нарастания продуктов реакции представится так:

$$\frac{dx}{dt} = k\frac{u_0}{s}\nu, \tag{63}$$

т. е. эта скорость будет прямо пропорциональна длине цепи.

Рассмотрим, наконец, случай, когда скорость регенерации активных частиц оказывается равной скорости их исчезновения. В этом случае

$$\varphi = 0; \quad r = s; \quad \omega = 1; \tag{64}$$

подставляя $\omega = 1$ в уравнение (56) и раскрывая получающуюся неопределенность, получим

$$n = u_0 t = n_0. \tag{65}$$

Такое же выражение мы получим, непосредственно подставляя $\omega = 1$ в уравнение (54) и интегрируя полученное выражение.

Следует, однако, учесть, что исходное уравнение (45) является лишь первым приближением к описанию цепного процесса. Нарастание частиц будет ограничиваться не только исчерпанием субстрата, но и исчезновением активных частиц путем их рекомбинации в объеме при тройных столкновениях. При учете такой рекомбинации уравнение (45) следует писать в таком виде:

$$\frac{dn}{dt} = u_0 + (r - s)\,n - Rn^2, \tag{66}$$

где R будет означать обобщенную константу рекомбинации.

Пока $(r - s)n \gg Rn^2$, рекомбинация может не приниматься во внимание. Но если достигается состояние, когда $r = s$, объемная рекомбинация явится уже фактором, ограничивающим рост концентрации активных частиц.

Совсем к другим выводам пришел Н. Н. Семенов, анализируя случай, когда вероятность разветвления δ оказывается равной вероятности гибели активных частиц β

$$\delta = \beta. \tag{67}$$

Рассматривая разветвленные цепи, он полагает длину такой цепи равной [2] (см. стр. 73)

$$\nu' = \frac{1}{\beta - \delta}, \tag{68}$$

и записывает скорость реакции w в форме:

$$w = n_0 \nu'. \tag{69}$$

Подставляя в (68) и (69) значение $\beta = \delta$, он делает вывод, что скорость реакции при условии равенства $\beta = \delta$ должна быть бесконечной [2] (см. стр. 76).

Однако нетрудно убедиться в ошибочности такого заключения.

Для этого, воспользовавшись определениями Н. Н. Семенова $\delta = \Delta\tau f$ и $\beta = \Delta\tau g$ [см. выше равенства (7) и (8)] и равенством (49), напишем

$$\beta - \delta = \Delta\tau\,(g - f) = \Delta\tau\,(s - r) = \Delta\tau s\,(1 - \omega). \tag{70}$$

Сразу видно, что условие $\delta = \beta$ требует равенства $\omega = 1$; если же $\omega < 1$, обязательно должно быть $\delta < \beta$. Подставляя (70) в уравнения (68) и (69), получим

$$w = \frac{n_0}{s}\frac{1}{\Delta\tau}\frac{1}{1 - \omega}. \tag{71}$$

Уравнения (71) и (63) тождественны, так как, по Н. Н. Семенову, $n_0 = u_0$ и можно положить $\frac{1}{\Delta\tau} \sim k$ [см. уравнение (44)]. Но выше мы подчеркивали, что уравнение (58), а следовательно, и (63), имеет смысл только при условии $\omega < 1$. Это значит, что и уравнение (71), вытекающее из уравнения Н. Н. Семенова (69), может иметь смысл также только при условии $\delta < \beta$. Н. Н. Семенов же подставляет сюда $\delta = \beta$, благодаря чему и приходит к неверному заключению о бесконечно большой скорости реакции для этого условия.

Выводы

1. Уравнения, предложенные Н. А. Шиловым, определяют основную форму математических соотношений, описывающих кинетику цепных реакций. Сформулированная Н. А. Шиловым классификация сопряженных реакций применима и для классификации цепных реакций, которые могут рассматриваться как частный случай сопряженных процессов.

2. В результате противоречивого определения величин «вероятностей» развития и обрыва цепи, Н. Н. Семенов не смог раскрыть связь основного уравнения Н. А. Шилова с парциальными процессами, определяющими развитие цепной реакции, и пришел к неверному заключению о бесконечно большой скорости цепной реакции в области перехода к самоускоряющимся процессам.

3. Введение понятий обобщенных кинетических констант — константы реагирования активных частиц s и константы регенерации активных частиц r — позволило выявить основные связи между различными величинами, могущими применяться для характеристики цепных реакций.

4. Дан способ вычисления «кинетической константы диффузии» активных частиц к стенкам реакционного сосуда D. Это приводит к обобщению всех расчетов кинетики цепных реакций и, в частности, позволяет весьма просто учитывать возможную роль в создании новых активных частиц процессов, протекающих на стенках реакционных сосудов.

Институт легкой промышленности
им. Л. М. Кагановича
Москва

Поступила
5.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Шилов, О сопряженных реакциях окисления, Москва, 1905.
2. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, 1934.
3. Н. Н. Семенов, Журн. физ. хим., 17, 206, 1943; За, там же, стр. 191.
4. Н. С. Акулов, ДАН, 39, 191, 1943.
5. Н. С. Акулов, ДАН, 49, 107, 1945.
6. А. В. Фрост и А. Г. Шафигулин, Вестн. Моск. ун-та, № 9, 19, 1949.
7. Н. С. Акулов, ДАН, 54, 415, 1946.
8. Н. С. Акулов, ДАН, 56, 698, 1947.
9. Н. Н. Семенов, ДАН, 43, 360, 1944.
10. Н. С. Акулов, ДАН, 43, 317, 1944.
11. С. С. Васильев, Вестн. Моск. ун-та, № 12, 79, 1947; № 5, 53, 1950.

ДИСКУССИЯ

О КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ ОТСТУПЛЕНИЙ ОТ АДДИТИВНОЙ СХЕМЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Н. Д. Соколов

Как известно, аддитивная схема органической химии, разработанная для предельных и этиленовых углеводородов, неприменима к молекулам с сопряженными связями и молекулам ароматического ряда. Истинные теплоты образования этих молекул оказываются почти всегда больше рассчитанных по аддитивной схеме. Ряд авторов (см., например, [1, 2]) пытался рассчитать эти отступления от обычной аддитивной схемы при помощи методов квантовой химии. В этих расчетах учитываются только π-электроны молекул, причем расчет производится с точностью до некоторого эмпирического множителя. В качестве основного подтверждения правильности этих расчетов обычно выставляется то обстоятельство, что этот эмпирический множитель оказывается приблизительно постоянным для различных молекул, причем это постоянство наблюдается как при расчете по методу электронных пар (э. п.), так и по методу молекулярных орбит (м. о.). Поскольку применявшиеся методы расчета являются чрезвычайно приближенными, такое постоянство эмпирического множителя казалось весьма удивительным.

Однако указанное обстоятельство могло казаться имеющим какое-то значение только до тех пор, пока не было замечено [3], что для энергии образования молекул ароматического ряда, так же как и для других рядов, можно составить свою собственную приближенную аддитивную схему, если только для каждого из рядов сделать соответствующий выбор значений отдельных слагаемых. Разумеется, ни одна аддитивная схема не может быть универсальной, однако наличие аддитивности энергий внутри ограниченной совокупности молекул как раз имеет решающее значение в интересующем нас вопросе.

Заметим, что значения указанного эмпирического множителя, определенные из термохимических данных, для разных молекул имеют значительный разброс, достигающий 10%*. При построении расширенной аддитивной схемы для молекул ароматических углеводородов можно допустить неточности такого же порядка и потому в первом приближении достаточно ввести три новые (по отношению к обычной аддитивной схеме) величины, характеризующие различные связи углерод — углерод, а именно: ε_1— энергия связи в бензольном кольце (число таких связей в молекуле обозначим через N_1); ε_2 — энергия связей типа 1—10 и типа 5—10 в нафталине (число таких связей в молекуле N_2); ε_3 — энергия «простой» связи, соединяющей два бензольных кольца или две двойные связи или бензольное кольцо с двойной связью (число таких связей в молекуле N_3).

Введем далее следующие обозначения для величин, фигурирующих в обычной аддитивной схеме: ε_4 — энергия двойной (этиленовой) связи (число таких связей обозначим через N_4); ε_5 — энергия простой связи (типа этана) (число таких связей N_5); ε_0 — энергия связи C — H (число таких связей N_0).

Обозначим, наконец, через n число двойных связей в обычной структурной формуле; через m — число простых связей в этой формуле. Мы имеем следующие равенства:

$$n = \frac{1}{2} N_1 + \frac{2}{5} N_2 + N_4, \tag{1}$$

$$m = \frac{1}{2} N_1 + \frac{3}{5} N_2 + N_3. \tag{2}$$

Так, например, в случае нафталина имеем $N_1 = 6$, $N_2 = 5$, $N_3 = 0$, $N_4 = 0$; согласно (1) и (2) получаем $n = 5$ и $m = 6$, как и должно быть.

По расширенной аддитивной схеме [3] энергия образования молекулы из атомов при наших обозначениях выразится следующим образом:

$$Q = \sum_{i=0}^{4} \varepsilon_i N_i. \tag{3}$$

---

* Ср. табл. 3.8 в книге [4]. Согласно данным [1], эмпирический множитель в методе э. п. колеблется в пределах 33—38 ккал, а в методе м. о. — в пределах 18—20 ккал.

При этом отступление от обычной аддитивной схемы будет равно

$$\Delta Q = \sum_{i=0}^{4} \varepsilon_i N_i - (\varepsilon_0 N_0 + \varepsilon_4 n + \varepsilon_5 m). \tag{4}$$

Принимая во внимание равенства (1) и (2), найдем

$$\Delta Q = a_1 N_1 + a_2 N_2 + a_3 N_3, \tag{5}$$

где

$$a_1 = \varepsilon_1 - \frac{1}{2}(\varepsilon_4 + \varepsilon_5); \quad a_2 = \varepsilon_2 - \frac{1}{5}(2\varepsilon_4 + 3\varepsilon_5); \quad a_3 = \varepsilon_3 - \varepsilon_5. \tag{6}$$

Предположим теперь, что мы каким-либо расчетным путем нашли выражение для энергии электронов молекулы (или их части), имеющее вид, аналогичный (3)*,

$$E = \sum_{i=1}^{4} x_i N_i \alpha, \tag{7}$$

где x_i — некоторые численные коэффициенты, а α — множитель, подлежащий определению из опытных данных. Как известно [5], результаты расчетов по методам м. о. и э. п. можно аппроксимировать именно такого рода выражениями.

Отступление от аддитивности выразится по аналогии с (4) следующим образом:

$$\Delta E = \sum_{i=1}^{4} x_i N_i \alpha - y_2 n\alpha - y_1 m\alpha, \tag{8}$$

где y_1 и y_2 — некоторые численные коэффициенты. В методе э. п. $y_1 = 1$, $y_2 = -\frac{1}{2}$; в методе м. о. $y_1 = 2$, $y_2 = 0$. Принимая во внимание (1) и (2), найдем

$$\Delta E = b_1 N_1 \alpha + b_2 N_2 \alpha + b_3 N_3 \alpha + b_4 N_4 \alpha, \tag{9}$$

где

$$b_1 = x_1 - \frac{1}{2}(y_1 + y_2), \quad b_2 = x_2 - \frac{1}{5}(2y_1 + 3y_2), \tag{10}$$

$$b_3 = x_3 - y_2; \quad b_4 = x_4 - y_1. \tag{11}$$

Для определения множителя α величины ΔQ и ΔE приравниваются. На основании (5) и (9) получаем

$$\alpha = \frac{a_1 N_1 + a_2 N_2 + a_3 N_3}{b_1 N_1 + b_2 N_2 + b_3 N_3 + b_4 N_4} \tag{12}$$

или после простых преобразований

$$\alpha = \frac{a_1}{b_1} \frac{1 + c_1\gamma_1 + c_2\gamma_2}{1 + d_1\gamma_1 + d_2\gamma_2 + d_3\gamma_3}, \tag{13}$$

где

$$\gamma_1 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}; \quad \gamma_2 = \frac{N_3}{N_1 + N_2}; \quad \gamma_3 = \frac{N_4}{N_1 + N_2}; \tag{14}$$

$$c_1 = \frac{a_2 - a_1}{a_1}; \quad c_2 = \frac{a_3}{a_1}; \quad d_1 = \frac{b_2 - b_1}{b_1}; \quad d_2 = \frac{b_3}{b_1}; \quad d_3 = \frac{b_4}{b_1}. \tag{15}$$

Предположим, что величины $d_i\gamma_i$ ($i = 1, 2, 3$) малы по сравнению с единицей, и разложим выражение (13) в ряд, ограничившись членами первого порядка малости. Тогда получим

$$\alpha = \frac{a_1}{b_1}[1 + (c_1 - d_1)\gamma_1 + (c_2 - d_2)\gamma_2 - d_3\gamma_3]. \tag{16}$$

Отсюда легко найти условия, при которых множитель α для ряда молекул будет оставаться постоянным в пределах 10%. Заметим предварительно, что во всех тех случаях,

* Для простоты будем считать, что связи С — Н во внимание не принимаются.

когда практически из термохимических данных определялся множитель α, мы имеем либо $N_3 \neq 0$ и $N_4 \neq 0$ при $N_2 = 0$, либо $N_2 \neq 0$ при $N_3 = N_4 = 0$ (табл. 1). Следовательно, упомянутые условия можно сформулировать следующим образом*:

$$|(c_1 - d_1)\gamma_1| \leqslant 0{,}05; \quad |(c_2 - d_2)\gamma_2 - d_3\gamma_3| \leqslant 0{,}05. \tag{17}$$

Замечая, что для интересующих нас молекул (табл. 1) $\gamma_1 \leqslant 0{,}62$, $\gamma_2 \leqslant 0{,}167$ и $\gamma_3 \leqslant 0{,}167$, и что $c_1 \approx 0{,}1$, а $1 \leqslant c_2 \leqslant 1{,}5$ (см. второе примечание к табл. 1), эти условия можно переписать так:

$$-0{,}02 \leqslant d_1 \leqslant 0{,}18; \quad 1{,}2 \leqslant d_2 + d_3 \leqslant 1{,}3. \tag{18}$$

Таблица 1

Наименование соединений	N_1	N_2	N_3	N_4	ΔQ * [ф-ла (5)]	ΔQ (из опытн. данных, см. [4])	Метод э. п.		Метод м. о.		Метод э. п. α_1** [ф-ла (16)]	Метод м. о. α_2** [ф-ла (16)]
							$\frac{1}{\alpha_1}\Delta E$ [ф-ла (9)]	$\frac{1}{\alpha_1}\Delta E$ (вычисл. [1])	$\frac{1}{\alpha_2}\Delta E$ [ф-ла (9)]	$\frac{1}{\alpha_2}\Delta E$ (вычисл. [1])		
Бензол	6	0	0	0	40	41	1,07	1,11	2,0	2,0	37	20
Дифенил	12	0	1	0	91	91	2,37	2,37	4,42	4,38	38	20
Стирол	6	0	1	1	51	51	1,30	1,31	2,42	2,42	39	21
Стильбен	12	0	2	1	101	101	2,60	2,59	4,84	4,88	39	21
1,3,5-трифенилбензол	24	0	3	0	192	200	4,97	4,77	9,26	9,15	38	21
Нафталин	6	5	0	0	78	77	2,02	2,04	3,70	3,68	38	21
Антрацен	6	10	0	0	114	116	2,97	2,95	5,40	5,31	38	21
Фенантрен	6	10	0	0	114	130	2,97	3,01	5,40	5,45	38	21

* При расчете ΔQ по формуле (5) принимались значения ε_i, которые вытекают из данных Уэланда [4] (в ккал): $\varepsilon_1 = 86{,}0$, $\varepsilon_2 = 82{,}6$, $\varepsilon_3 = 69{,}0$, $\varepsilon_4 = 100$, $\varepsilon_5 = 58{,}6$.

** При расчете α по формуле (16) применялись приведенные выше значения ε_i (см. примечание *). При этом (в ккал): $a_1 = 6{,}7$, $a_2 = 7{,}4$, $a_3 = 10{,}4$, $c_1 = 0{,}105$, $c_2 = 1{,}55$. Если применять значения ε_i по В. М. Татевскому [3] ($\varepsilon_1 = 87{,}6$, $\varepsilon_2 = 84{,}4$, $\varepsilon_3 = 68{,}2$, $\varepsilon_4 = 98{,}8$, $\varepsilon_5 = 60{,}5$), то получим $a_1 = 8{,}1$, $a_2 = 8{,}8$, $a_3 = 7{,}7$, $c_1 = 0{,}086$, $c_2 = 0{,}95$. Расхождение в значениях c_2, определенных этими двумя путями, отражено в формуле (18). При втором ряде значений ε_i получается такое же постоянство величин α_1 и α_2, как и в табл. 1.

Принимая во внимание (10), (11) и (15), легко видеть, что существует, вообще говоря, неограниченное число наборов различных значений коэффициентов x_i и y_i, при которых будут выполняться условия (18). Другими словами, любой расчет энергии молекулы, приводящий к формуле типа (7) с коэффициентами, удовлетворяющими условиям (18), будет приводить к приблизительному постоянству эмпирического множителя α.

В методе э. п. коэффициенты x_i и y_i равны: $x_1 = 0{,}43$, $x_2 = 0{,}29$, $x_3 = -0{,}27$, $x_4 = 1$, $y_1 = 1$, $y_2 = -0{,}5$. В методе м. о. они имеют следующие значения: $x_1 = 1{,}33$, $x_2 = 1{,}14$, $x_3 = 0{,}42$, $x_4 = 2$, $y_1 = 2$, $y_2 = 0$. Нетрудно убедиться, что при этом формулы (8) и (9) дают хорошее совпадение со значениями, полученными трудоемкими способами некоторые значения см. в табл. 1). Согласно формулам (10), (11) и (15), получаем

$$\text{в методе э. п. } d_1 = 0{,}056, \quad d_2 = 1{,}28, \quad d_3 = 0;$$
$$\text{в методе м. о. } d_1 = 0{,}018, \quad d_2 = 1{,}26, \quad d_3 = 0.$$

Следовательно, при расчетах по этим методам отступлений от аддитивности условия (18) действительно выполняются. Как видно из табл. 1, постоянство множителя α действительно получается при обоих методах.

* При выполнении этих условий квадратичные члены разложения (16) составляют меньше 1% от всей величины.

Выводы

Из сказанного выше следует, что приблизительное постоянство эмпирического множителя, получаемое при указанных расчетах отступлений от обычной аддитивной схемы, обусловлено двумя причинами: во-первых, эти расчеты воспроизводят ту расширенную аддитивную схему, в которую укладываются опытные значения энергий образования рассматриваемых молекул, и, во-вторых, выполняются условия (18).

Однако эти стороны указанных расчетов, как нам кажется, еще не дают оснований считать, что сделанные в них допущения правильно отражают истинное положение дел. В частности, нет никаких оснований полагать, что при сравнении энергий молекул с изолированными связями и молекул с сопряженными двойными связями можно пренебрегать σ-электронами и все энергетические эффекты относить за счет только π-электронов *. Однако именно такой вывод обычно делается из этих расчетов и является весьма распространенным.

В химии хорошо известна тенденция к образованию систем сопряженных двойных связей. Например, известно, что реакция Зелинского сопровождается тепловым эффектом в 36 ккал, что 1-метилбутадиен на 7 ккал устойчивее дивинилметана и т. д. Поскольку удовлетворительного расчета молекул с учетом всех как π-, так и σ-связей еще не существует, то следует признать, что вопрос о причинах такого рода эффектов остается еще не решенным [6].

Величина, которая учитывается в указанных расчетах и иногда довольно неудачно называется энергией делокализации электронов, характеризует различие между энергией двух π-связей, находящихся на большом расстоянии друг от друга, и их энергией при непосредственном взаимодействии. Весьма возможно, что эта величина в действительности представляет собой только одно из многих слагаемых разного знака и одинакового порядка величины, которые следовало бы учесть при последовательном расчете указанных тепловых эффектов, принимающем во внимание все электроны.

Тем не менее следует отметить, что квантово-механические методы расчета — метод электронных пар и метод молекулярных орбит — имеют в целом несомненное прогрессивное значение для теоретической химии. Однако, как нам кажется, они играют прогрессивную роль не в качестве методов получения численных характеристик многоатомных молекул (для этой цели они слишком приближенны), а в качестве этапа в развитии расчетных методов квантовой химии. Кроме того, известно, что при помощи этих методов часто удается делать общие качественные выводы о строении молекул (так, например, было предсказано значительное ослабление взаимодействия двух смежных частей молекулы с сопряженными π-связями при выведении первых из компланарности [6]). Эти выводы представляются достаточно обоснованными при условии, если они не связаны существенно с частным характером предположений, лежащих в основе данного метода расчета [6], и опираются не на такие непоказательные совпадения с опытными данными, как при рассмотренных выше расчетах отступлений от аддитивной схемы.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
28.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Wheland, J. Amer. Chem. Soc., 63, 2025, 1941; см. также цитированную там литературу.
2. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Изв. АН СССР, сер. хим., 153, 1946; Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946.
3. В. М. Татевский, ДАН, 74, 743, 1950.
4. Уэланд, Теория резонанса, ГИЛ, 1948.
5. В. М. Татевский, Журн. физ. химии, 25, 241, 1951.
6. Совещание по теории химического строения в органической химии. Доклад Комиссии ОХН АН СССР. Стенографический отчет. АН СССР, 1952.
7. М. Ф. Мамотенко, Сборник работ по физической химии, изд. АН СССР, стр. 1, 1946.

* Следует подчеркнуть, что на необходимость учета σ-электронов при сравнении энергии молекул, имеющих различную гибридизацию электронных орбит, впервые указал еще в 1941 г. М. Ф. Мамотенко, критиковавший с этой точки зрения представления Паулинга (см. [7], особенно стр. 46—47).

ЗА ПЕРЕДОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В РАЗВИТИИ НАУКИ О ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Н. С. Акулов

УСПЕХИ И НЕДОСТАТКИ В РАЗВИТИИ НАУКИ О ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Наука о химических превращениях имеет огромное значение для практики: она вскрывает законы и дает методы, которые лежат в основе работы важнейших отраслей химической промышленности, в частности нефтеперерабатывающей, кислотной, синтетических материалов, красителей и т. д.; она дает методы получения высококачественных сортов бензина и других видов горючего; она позволяет установить законы горения в топках, реактивных двигателях, в двигателях внутреннего сгорания, что является необходимой предпосылкой для повышения их мощности и экономичности. Поэтому выбор передового направления в развитии науки о химических превращениях имеет важнейшее значение для решения крупных народнохозяйственных проблем.

Советские ученые получили в этой области знания научное наследство большой ценности. Ю. И. Ходневым, Д. И. Менделеевым, А. М. Бутлеровым, Н. Н. Бекетовым, Д. П. Коноваловым, А. Н. Бахом были теоретически и экспериментально изучены исключительно важные типы химических превращений.

Особенно существенные результаты были получены Н. А. Шиловым и изложены в его монографии «О сопряженных реакциях окисления» [1]. Заслуга Н. А. Шилова заключается в том, что он впервые открыл и доказал существование исключительно важных эффектов «взаимопомощи» (сопряжения) реакций: когда одна реакция обуславливает развитие другой; эта вторая, в свою очередь, вызывает развитие третьей и т. д. Таким образом получается взаимозависимый ряд или, как теперь говорят, «цепь» реакций. Н. А. Шиловым были установлены все основные законы и дана первая полная формулировка теории цепных реакций.

Отечественной науке принадлежит приоритет и в создании основ цепной теории горения газовых смесей с учетом диффузии. В 1915 г. Д. В. Алексеев показал, что пламя распространяется по принципу цепной эстафеты [2]. Молекулы сгоревших продуктов обладают избытком энергии; диффундируя, они отдают этот избыток молекулам исходных , еще не сгоревших продуктов и таким образом делают их способными легко вступать в реакцию. После этого снова появляются молекулы, обладающие избытком энергии, и т. д. Если такая цепь обрывается, то пламя в газовой смеси перестает распространяться. Д. В. Алексеев впервые теоретически установил условие предела взрывчатости, при котором пламя перестает распространяться и затухает. Он же установил важную формулу для зависимости взрывного предела от диаметра сосуда. Кроме того, Д. В. Алексеевым была вскрыта роль радикалов в ходе цепных реакций.

Отечественная наука уже в этот период значительно опередила достижения иностранных ученых. Только в 1913 г. Боденштейн, применив идеи, которые уже были изложены в монографии Н. А. Шилова, смог объяснить ряд особенностей в течении фотохимических реакций. В 1923 г. Христиансен и Крамерс провели теоретическое исследование, являющееся дополнением теории Д. В. Алексеева. Однако они не учитывали роли диффузии и получили такие формулы, из которых сделали абсурдный вывод о возможности процессов, протекающих с бесконечно большой скоростью.

Начиная с 1926 г. теоретические и экспериментальные исследования Н. А. Шилова и Д. В. Алексеева были продолжены Н. Н. Семеновым и его сотрудниками. Н. Н. Семенов и его сотрудники выяснили более подробно влияние диаметра сосуда, а также различных примесей, на цепные взрывные процессы, уточнили коэффициенты в формуле Д. В. Алексеева для связи между давлением и температурой газоой смеси в условиях цепного взрыва и др

Ряд дополнительных опытных данных был получен также в работах З. Ф. Вальта и Ю. Б. Харитона, А. И. Шальникова и, особенно, А. В. Загулина и его учеников. Теоретические расчеты по цепной теории горения проводились Н. Н. Семеновым, частично Сорокиным и другими.

Независимо от той или иной оценки этих работ нельзя замалчивать, что постепенно в воззрениях Н. Н. Семенова и его сотрудников начали вскрываться серьезные пробелы и ошибки, которые не только не устранялись, но с течением времени углублялись.

Первой серьезной ошибкой Н. Н. Семенова и его сотрудников было то, что в их работах нигде не была изложена история развития науки в этой важной области зна-

ния; Н. Н. Семенов и его сотрудники в своих многочисленных публикациях даже не упоминали о фундаментальных исследованиях Н. А. Шилова и Д. В. Алексеева, изложенных в их монографиях. Замалчивая эти исследования, Н. Н. Семенов в своей книге пишет: «Представление о цепи реакций впервые появилось в 1913 г. в работе Боденштейна» [3]. И далее, на стр. 22 он говорит, что трудности в объяснении мономолекулярных реакций привели «в 1923 г. Христиансена и Крамерса к первой общей формулировке цепной теории».

В последние годы партия и правительство особенно остро поставили перед советскими учеными вопрос о правильном освещении истории науки. Можно было ожидать, что теперь Н. Н. Семенов и его сотрудники Ю. Б. Харитон, Я. Б. Зельдович, В. Н. Кондратьев, Н. М. Чирков и др. перестанут замалчивать роль Д. И. Менделеева, Н. А. Шилова и Д. В. Алексеева в создании основ теории цепных реакций. Однако этого не произошло; только ученые, работавшие независимо от Н. Н. Семенова, вели работу по восстановлению приоритета отечественной науки. В 1945 г. была опубликована наша статья «О теории цепных реакций Н. А. Шилова и о ее дальнейшем развитии» [4]. В этой статье был восстановлен приоритет Н. А. Шилова. Вслед за тем появились работы других ученых, в частности А. Г. Шафигулина, А. В. Фроста, в которых также был подтвержден приоритет Н. А. Шилова и вскрывались ошибки в работах Христиансена и Крамерса, а также Н. Н. Семенова, механически объединившего материалистические положения теории Н. А. Шилова и Д. В. Алексеева с идеалистическими концепциями Христиансена, Крамерса и Дюгема.

В последнее время сотрудники Н. Н. Семенова неожиданно начали утверждать, что корни развития теории цепных реакций следует якобы искать лишь в их работах. Так, например, в статье Н. М. Эмануэля читаем: «Цепная теория воспламенения уходит своими корнями в исследование окисления паров фосфора» [5] (проведенное З. Ф. Вальта и Ю. Б. Харитоном в 1926 г. в лаборатории Н. Н. Семенова). Это утверждение стоит, однако, в противоречии с тем, что на протяжении двух десятков лет и сам Н. Н. Семенов и его сотрудники систематически доказывали не только в нашей, но и в иностранной печати, что цепная теория начала развиваться не с их работ, а с работ зарубежных ученых Боденштейна и Христиансена. Замалчивать подлинные первоисточники, фундаментальные монографии Н. А. Шилова (1905) и Д. В. Алексеева (1915),— это значит передавать приоритет отечественной науки зарубежной науке, это значит искажать историю науки.

В своей книге Н. Н. Семенов приписывает себе открытие «нового» «универсального» закона «вырожденных» взрывов. Однако при ближайшем рассмотрении оказывается, что этот закон не является новым, что это — формула Н. А. Шилова, которая была дана в более общем виде и экспериментально проверена им еще в 1905 г. То же самое можно сказать относительно фактора индукции (длины цепи), классификации цепных процессов и т. д.

Только под влиянием критики в научной печати Н. Н. Семенов и его сотрудники стали «вспоминать» о существовании фундаментальной монографии Н. А. Шилова, отмечая, однако, лишь то, что было известно до Н. А. Шилова, но попрежнему замалчивая, что именно Н. А. Шилов построил первую полную теорию цепных реакций, хотя и без учета диффузии, и открыл указанный выше закон на основе выделения медленного звена в цикле превращений. Начиная с 1943 г. этот метод Н. А. Шилова начали применять Н. Н. Семенов, В. Н. Кондратьев и другие (без указания первоисточника).

Заслуга построения первой теории цепных процессов с учетом диффузии, построения первой теории взрывных пределов на основе цепного механизма, как и заслуга учета роли примесей и диаметра сосуда, также принадлежит отечественной науке. Эта теория была дана впервые выдающимся советским физико-химиком Д. В. Алексеевым. З. Ф. Вальта, Ю. Б. Харитон и Н. Н. Семенов лишь продолжили направление работ Д. В. Алексеева по выяснению влияния примесей на цепные процессы* и учету роли диаметра сосуда.

Помимо замалчивания первоисточников, приходится также признать несостоятельность большей части собственных теоретических построений Н. Н. Семенова, а также наличие в его работах видоизменения литературных данных.

В статье А. В. Фроста и А. Г. Шафигулина [6] указаны примеры неверных уравнений и методов Н. Н. Семенова, в которых широко применяются вероятности «обрывов» β и «разветвлений» δ. В правильности этой критики можно убедиться, заглянув например, на стр. 330 и 331 книги Н. Н. Семенова «Цепные реакции». Действительно, Н. Н. Семенов, с одной стороны, пишет, что δ — β = 1—2 β, следовательно, δ = 1—β. Для β он дает соотношение $\beta = \frac{1}{2}\frac{p_1^2}{p^2}$, где p_1 — постоянное, а p — переменное давление. С другой стороны, несколькими строками ниже он принимает, что «величину δ следует считать равной единице» (δ = 1)!? Отсюда получается, что целое (не равное

---

* Д. В. Алексеев исследовал пределы распространения взрывов, и З. Ф. Вальта и Ю. Б. Харитон — пределы воспламенения. В основе тех и других лежит обрыв цепной эстафеты.

нулю) может быть равно половине от этого целого (при $p = p_1$), а при $p \to 0$ имеем нуль равен бесконечности!

Предположение Н. Н. Семенова о том, что вероятность разветвления цепи равна единице (не близка, а равна), полностью исключает возможность всех других процессов в статистической системе, между тем вероятность их он считает отличной от нуля.

Столь же ошибочно проводятся и другие расчеты в книге Н. Н. Семенова с теми же δ и β.

Эти и другие ошибки не приходится рассматривать как случайные или как устранимые в рамках этой теории*. Так, при издании своей книги на английском языке Н. Н. Семенов переработал и упростил до предела свой расчет периода индукции, но из него попрежнему следуют недоказанные следствия, что целое равно его половине, что бесконечность может быть равна нулю [7]. Сохранены и другие ошибки, делающие всю эту теорию элементарно ошибочной.

Едва ли следует дополнительно отмечать, что формулы, полученные таким образом Н. Н. Семеновым для периода индукции, совершенно не согласуются с опытными данными. Поэтому Н. Н. Семенов и его сотрудники использовали (без указания первоисточника) данную нами в 1942 г. формулу периода индукции [8] (см. формулу (2) этой статьи).

До начала наших работ в этой области Н. Н. Семенов в своей книге и других публикациях некритически объединял правильные формулы Н. А. Шилова, даваемые без указания первоисточника, с формулами и взглядами Христиансена и Крамерса, которые признавали возможность бесконечно больших скоростей реакции. Но это — грубая философская ошибка, так как при «бесконечно большой скорости» тело фактически не движется во времени и пространстве, но «одновременно» находится в различных частях пространства. Только в последние годы, после данной нами критики, Н. Н. Семенов и его сотрудники стали избегать применения формул типа Христиансена и Крамерса и в значительно большей степени стали применять уравнения, методы и концепции Н. А. Шилова, а позднее — данные нами уравнения и формулы.

Следуя Н. Н. Семенову, его сотрудники широко прибегают к заимствованию основных результатов других авторов без указания первоисточника и приписывают Н. Н. Семенову чужие результаты. Взятые из работ других авторов формулы выдаются за крупные достижения. Характерно, однако, что сотрудники Н. Н. Семенова даже при заимствовании не в состоянии подняться до уровня, достигнутого советской наукой и, в целях «оригинальности», часто идут по линии игнорирования или зачеркивания важных членов в формулах других авторов. Так, например, для расчета процессов горения газовых смесей очень важно знать время задержки самовозгорания, в зависимости от давления и температуры. В 1943 г. мной была опубликована [8] следующая общая формула:

$$\tau = \frac{\tau_0}{(p - p_1)(p - p_2)(p - p_3)}; \tag{1}$$

здесь p_1, p_2, p_3 — давления, соответствующие трем «пределам» самовозгорания; τ_0 — коэффициент пропорциональности; p — давление газовой смеси.

Отсюда при малых p, как было показано, следует формула для периода индукции в области низких давлений,

$$\tau = \frac{\tau_0'}{(p - p_1)(p_2 - p)}, \tag{2}$$

где $p \ll p_3$. И что же? А. Б. Налбандян и другие [9] заимствуют только эту вторую формулу, выдавая ее за свое достижение, вопреки действительным фактам. Эта формула была мною опубликована в 1943 г., а А. Б. Налбандяном позже — в 1944 г. Следует, кроме того, отметить, что сотрудниками Н. Н. Семенова был заимствован и отмечался как последнее достижение только частный случай нашей формулы, применительно к низким давлениям. Между тем установленная нами общая формула дает ход периода индукции не только в области низких, но и высоких давлений, что имеет большое практическое и принципиальное значение. Эта общая формула в работах сотрудников Н. Н. Семенова замалчивается. Одностороннее, необъективное освещение научных результатов ведет неизбежно к дезориентации инженеров-практиков, которым необходимы формулы, охватывающие область высоких давлений.

Начало такому стилю работ — уводить в важнейших вопросах науку назад —

* Только для случая вывода уравнения двух пределов устранение этих ошибок не вносит существенных изменений в окончательные результаты.

было положено Н. Н. Семеновым в весьма важном вопросе кинетики самоускоренных реакций с учетом выгорания. Из приведенной ниже таблицы видно, что Н. А. Шиловым была дана в 1905 г. основная формула для скоростей цепных превращений:

Год	Автор	Основной член	Первый дополнительный член	Второй дополнит. член
1905	Н. А. Шилов	$k\alpha(1-\alpha)$	$c(1-\alpha)$	—
1934	Н. Н. Семенов . . .	$k\alpha(1-\alpha)$	Отсутствует	—
1940	Н. С. Акулов	$k\alpha(1-\alpha)$	$c(1-\alpha)$	$g\frac{d\alpha}{dt}t(1-\alpha)$
1944	Н. Н. Семенов	$k\alpha(1-\alpha)$	$c(1-\alpha)$	Отсутствует

α — доля прореагировавшего вещества; k, g, c — постоянные параметры; $\frac{d\alpha}{dt}$ — скорость реакции. Суммируя основной и дополнительный члены, получаем величину скорости реакции.

Из этой таблицы видно, что в 1934 г. Н.Н. Семенов взял за основу правильное уравнение Н. А. Шилова, но зачеркнул в нем исключительно важный дополнительный член $c(1-\alpha)$. Получив ухудшенный вариант закона Н. А. Шилова, Н. Н. Семенов назвал его новым «универсальным» законом. Таким образом, уровень науки в данном важном вопросе был снижен, что безусловно затрудняло работу инженеров-практиков при их попытках разобраться в основных законах процессов горения. В 1944 г. Н. Н. Семенов под влиянием критики приблизился к уровню работ Н. А. Шилова (1905), опубликовав это уравнение в том же виде, как оно было дано самим Н. А. Шиловым. Н. Н. Семенов игнорировал, однако, то обстоятельство, что еще в 1940 г. советская наука пошла далее: именно в этом году нами была доказана целесообразность учета для описания ряда экспериментальных данных, второго, важного дополнительного члена к закону Н. А. Шилова.

В связи с этим важно отметить, что если Н. Н. Семенов останавливается на формальной аналогии цепных реакций и реакций автокатализа, то Н. А. Шилов ясно различает особенности этих двух типов процесса.

Н. А. Шилов по поводу своего уравнения пишет: «Несмотря на то, что по своему внешнему виду это уравнение тождественно с уравнением Оствальда, приведенным на стр. 219, физический смысл его совершенно иной. Уравнение Оствальда имеет в виду процесс первого порядка, при котором один из продуктов реакции действует автокаталитически, влияя лишь на константу скорости; выведенное же мною уравнение относится к процессу, по крайней мере второго порядка..., ускоряемому конечным продуктом, благодаря включению промежуточных реакций» [1] (см. стр. 231).

Более точное понимание кинетики цепных реакций, их принципиального различия с оствальдовскими автокаталитическими реакциями трудно представить. У Н. А. Шилова ускорение реакции вызвано нарастанием количества промежуточных продуктов в конце цикла превращений. Н. Н. Семенов [10], публикуя от своего имени уравнение Шилова, ни слова не говорит о его авторе. Вместе с тем он не дает и критики воззрений Оствальда. В то же время при выводе уравнения Н. А. Шилова Н. Н. Семенов, в отличие от подлинника, учитывает только один тип промежуточных продуктов; но в цепных процессах всегда участвуют несколько типов промежуточных продуктов, которые преобразуются друг в друга, что и определяет «цепь». Поэтому, в отличие от вывода Н. А. Шилова, вывод Н. Н. Семенова не применим к цепным процессам.

Дадим еще пример. Уравнения, предложенные в 1905 г. Н. А. Шиловым для жидкой фазы, были ошибочно применены Боденштейном (1916) и Н. Н. Семеновым (1943) к газовой фазе, хотя эти уравнения не учитывают диффузии, что в данном случае, безусловно, необходимо. С другой стороны, применявшееся Сорокиным (1931) и другими уравнение, содержащее диффузионный член, не учитывает цепных превращений, но лишь размножение частиц одного и того же сорта, что также не соответствует развитию реальных цепных процессов.

В 1947 г. впервые нами была опубликована система уравнений в частных производных, учитывающих как диффузию, так и цепные превращения [11]. Например, для случая двух типов промежуточных продуктов эти уравнения имеют следующий вид:

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} = D_1 \Delta u_1 + a_{11}u_1 + a_{12}u_2 \ldots,$$
$$\frac{\partial u_2}{\partial t} = D_2 \Delta u_2 + a_{21}u_1 + a_{22}u_2 \ldots \quad (3)$$

Такого вида система является теперь основой всей современной теории цепных процессов. Здесь D_i — коэффициенты диффузии, u_i — концентрация активных центров i-го типа, а a_{ij} — коэффициенты, характеризующие скорость цепных превращений, Δ — лапласиан.

В 1949 г. А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский в своей брошюре [9] использовали эту нашу систему уравнений для расчетов и снова без указания первоисточника. При этом они применили необоснованные, ошибочные методы решения этих уравнений, хотя нами в указанной работе был дан правильный общий метод их решения.

Следует отметить, что не все сотрудники Н. Н. Семенова одинаково относятся к вопросам критики. Так, например, когда Я. Б. Зельдовичу было указано В. И. Скобелкиным на ошибочность ряда положений его теории, опубликованной в 1943—1944 гг., Я. Б. Зельдович выразил благодарность в печати. Однако и из статьи Я. Б. Зельдовича достаточно ясно вскрывается незнание сотрудниками Н. Н. Семенова основных трудов в тех областях науки, в которых они много лет работают. Вот что пишет Я. Б. Зельдович: «В. И. Скобелкин обратил внимание автора на весьма интересную работу А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского и Н. С. Пискунова, опубликованную в 1937 г. в малораспространенном издании». И далее: «В этой работе... уже содержатся, притом в более строгом и четком виде, все результаты, полученные позже в ИХФ по этому вопросу» [12]. Весьма ценное признание! В то время как Я. Б. Зельдович делал это заявление, задача А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского и Н. С. Пискунова нами уже была значительно обобщена, и было получено решение не только для автокаталитических процессов, но, что более важно, для цепных процессов [13]. Вслед за тем решение этой проблемы было обобщено на случай различных коэффициентов диффузии [14].

Итак, подводя итоги, мы видим, что хотя в работах сотрудников Института химической физики АН СССР и были получены некоторые новые полуэмпирические соотношения и проведено их теоретическое обсуждение, но в части основных законов кинетики цепных реакций здесь не только не достигнуто прогресса, а скорее, наоборот, достигнутый в работах других советских ученых уровень науки систематически снижался. То же самое имело место и в отношении методов решения основных уравнений, в отношении важных формул для периода индукции, формул для распространения цепных процессов, формул для пределов и др.

В самое последнее время Н. Н. Семеновым были опубликованы две статьи. В одной [15] он признает в какой-то мере приоритет Н. А. Шилова в создании основ теории цепных процессов. Спрашивается, зачем же одновременно в другой статье [16] Н. Н. Семенов берет назад свое признание, снова передавая приоритет Боденштейну и Христиансену? Здесь мы видим попытку поднять на щит ошибочные американские работы (Льюиса) в данной области и дискредитировать прогрессивные работы советских ученых.

Не отмечая, что первая теория третьего предела взрывчатости была дана впервые Д. В. Алексеевым, Н. Н. Семенов приписывает создание теории третьего предела воспламенения Льюису и дискредитирует затем наши работы. Однако теория Льюиса и Эльбе является несостоятельной, так как ими не было найдено уравнений для расчета реальных цепных процессов. Поэтому они сами вынуждены были признать решение такой проблемы расчета третьего предела задачей «практически безнадежной». Нам удалось, однако, опровергнуть эту пессимистическую оценку возможности дальнейшего развития теории. Именно в 1942—1943 гг. нам удалось найти уравнение [8], которое с исключительной точностью описывает все три предела воспламенения в их взаимосвязи, т. е. охватывает область низких, средних и высоких давлений. Это уравнение имеет следующий вид:

$$a_3p^3 - a_2p^2 + a_1p - a_0 = 0, \qquad (4)$$

где p — давление, а a_n — коэффициенты, определяемые на основе закона Аррениуса.

Первые выводы этого уравнения не были еще свободны от возражений. Так, например, в 1945 году нам удалось дать такую цепную схему, строгий расчет которой действительно приводил к уравнению указанного выше типа [17]. Однако при этом произведение $a_1 a_2$ оказывалось меньше, чем $a_0 a_3$. Между тем, для наличия трех положительных корней необходимо было соотношение $9a_0a_3 < a_1a_2$. Этот недостаток был устранен [18] в 1946 году. Учет дополнительных реакций в схеме привел к совершенно правильному соотношению между коэффициентами. В результате строгого расчета цепной схемы впервые удалось дать не только теорию третьего предела, но, что особенно важно, теорию и уравнение всех трех пределов в их взаимосвязи.

Спрашивается, как же отнесся Н. Н. Семенов к этому успеху? Ответ на этот вопрос мы находим в его статье [16]. В этой статье Н. Н. Семенов берет назад даже свое полупризнание, что основы теории были заложены в работах Н. А. Шилова. Об этих работах он вообще не упоминает и утверждает, что в его книге «Цепные реакции» дана «вся история вопроса», т. е. Н. Н. Семенов снова становится

на путь передачи приоритета в открытии цепных реакций и в построении первой теории Боденштейну, Христиансену и Крамерсу. О работах Д. В. Алексеева он также не упоминает ни словом, замалчивая, что именно в монографии Д. В. Алексеева впервые был описан третий предел „взрывчатости" и дана его теория. Далее он говорит, что теорию третьего предела воспламенения дали американские ученые Льюис и Эльбе, а Н. С. Акулов якобы только пытался дать теорию третьего предела. С целью скомпрометировать мою теорию Н. Н. Семенов при этом обращает внимание на указанный выше недостаток нашей работы 1945 г., но ни слова не говорит о том, что этот недостаток был нами устранен в работе 1946 г., опубликованной в Докладах Академии Наук СССР. Скомпрометировав при помощи таких методов мою теорию, Н. Н. Семенов в конце статьи дает мое уравнение от своего имени. (Более подробно этот вопрос освещен в ДАН [20].)

В своей критике Н. Н. Семенов и его сотрудники замалчивают и заимствуют все позитивное и важное в работах других советских ученых и сосредотачивают внимание на отдельных мелких недостатках, на тех или иных (сравнительно редких) случаях технического недосмотра. Так, например, во введении к моей первой монографии [19] я говорю, что может быть случай, когда «реагенты приведены в соприкосновение и реакция возможна, однако в течение определенного времени не идет, а затем вдруг наступает спонтанно». Здесь нужно было сказать «практически не идет». Можно указать и еще одну фразу в моей книге, где пропущено слово «в пределе». То, что эти пропуски случайны и не отражают моих научных позиций,— видно каждому непредубежденному читателю, ибо я ясно указываю (стр. 22) следующее: «Наши формулы показывают, что в действительности в периоде индукции идет непрерывное накопление новых веществ».

Далее я говорю, что именно это накопление новых веществ в периоде ложного равновесия и приводит к чрезвычайно быстрому нарастанию скорости реакции, как это показывает фотозапись кривых кинетики.

Шаг за шагом я вскрываю (см., например, § 5, гл. II) по каким законам идет это накопление промежуточных продуктов в периоде подготовки к скачку. Таким образом, явления подготовки и скачка здесь интерпретируются в полном соответствии с основными положениями диалектического материализма.

Однако сотрудники Н. Н. Семенова, чтобы дискредитировать мои работы, замалчивают их подлинное содержание и вырывают из контекста две указанные фразы, делая отсюда далеко идущие выводы. Этот же прием применяется, кстати сказать, и в отношении моей формулы первой главы (см. стр. 19, формулу II).

$$\frac{d\alpha}{dt}=\frac{(\alpha+c\tau)(1-\alpha)}{\tau-t(1-\alpha)}.$$

Она является частным случаем формулы четвертой главы той же монографии для случая, когда начальная скорость в пределе стремится к нулю ($c\to 0$).

То обстоятельство, что в первой монографии это не было специально оговорено, и дает повод для неправильного освещения полученных результатов, которые уже нашли широкое применение на практике (см. далее). Несостоятельность других основных возражений против нашей теории вскрыта в недавно опубликованной нами статье [20].

Итак мы видим, что Н. Н. Семенов и некоторые его сотрудники выступают с тенденциозными возражениями или даже передержками в отношении отдельных деталей нашей теории и в то же время, как было показано, заимствуют (без ссылок) важнейшие результаты нашей теории. После этого они объявляют, что наши работы ничего нового и позитивного в теорию цепных процессов не вносят.

Аналогичный прием применяется и в отношении работ Н. А. Шилова и Д. В. Алексеева. Сперва эти работы, являющиеся гордостью нашей науки, вообще замалчивались (хотя и использовались). После того как другие ученые указали на первоисточники Н. Н. Семенов и его сотрудники стремятся уводить вопрос в сторону, отмечая менее существенную часть заслуг Н. А. Шилова и замалчивая установление им основных положений цепной теории. Одним из излюбленных поводов для опорачивания работ Н. А. Шилова является указание, что он якобы не учитывал роль тех или иных существенных элементов в ходе цепного процесса, например роли радикалов. Так ли это?

Как показал Н. А. Шилов, для цепных реакций в химии типичной является возможность наличия первичной реакции, зарождающей цепь

$$\text{I}\quad A+B\rightarrow A'+B'.$$

Здесь A′—промежуточный продукт, образованный из исходных продуктов (A и B). Далее следует тот или иной цикл превращений

$$\left.\begin{array}{ll}\text{II} & A'+A\rightarrow A''\\ \text{III} & A''+B\rightarrow A'\end{array}\right\}\ \text{Цикл}$$

Здесь A″ — второй промежуточный продукт. Совершенно такой же схемой пользуется Н. Н. Семенов, изображая, например, реакцию окисления паров фосфора следующим образом:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{I} & O_2 \rightarrow 2O, \\ \text{II} & O + P_4 \rightarrow P_4O, \\ \text{III} & P_4O + O_2 \rightarrow O + P_4O_2. \end{array}\right\} \text{Цикл}$$

Очевидно, что здесь:

$$A' = O,$$
$$A'' = P_4O,$$
$$A = P_4,$$
$$B = O_2.$$

Классическая реакция фотохимического образования также легко укладывается в схему Н. А. Шилова:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{I} & Cl_2 \rightarrow 2Cl, \\ \text{II} & Cl + H_2 \rightarrow H + HCl, \\ \text{III} & H + Cl_2 \rightarrow Cl + HCl. \end{array}\right\} \text{Цикл}$$

Н. А. Шиловым были открыты и разветвленные цепные реакции и даны их примеры с участием радикалов. Особенно ясно это видно на примере реакции $HBrO_3 — As_2O_3$ (см. [7], стр. 126). Здесь $A = HBrO_3$ и $B = As_2O_3$. Роль промежуточных продуктов играют HBr, HBrO, $HBrO_2$ и др.

В цикл Шилова входят, например, реакции типа

$$HBr + HBrO_3 \rightarrow HBrO + HBrO_2.$$

Спрашивается: здесь молекулы промежуточных продуктов являются радикалами или не радикалами? Ответ на этот вопрос становится ясным, если учесть, что, как правило, в радикалы входят и атомы с переменной валентностью. Например, SO можно писать в виде $S = O$ и в виде $< S = O$, ибо возможна реакция

$$O < + > S = O + M \rightarrow SO_2 + M.$$

Н. А. Шилов и дает цепные схемы с участием радикалов, содержащих атомы с переменной валентностью. Так, например, R_1—Br, где R_1 — какой-либо радикал, можно представить при учете переменной валентности Br в виде

$$R_1 — Br <,$$

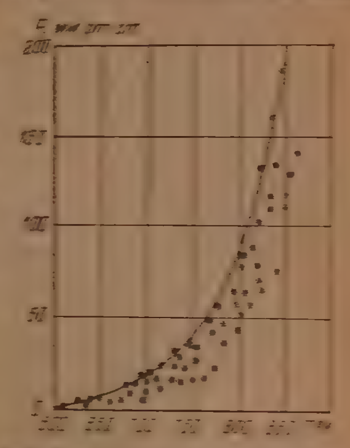
ибо возможны соединения типа

$$R_1 — Br < + O = R_2 \rightarrow R_1 — Br = O + > R.$$

Н. А. Шилов показывает при этом, что соединения HBrO и $HBrO_2$ чрезвычайно активны. Таким образом, цепные схемы Н. А. Шилова обладают всеми признаками и особенностями современных цепных схем.

Не менее серьезным недостатком работ Н. Н. Семенова, В. В. Воеводского и А. Б. Налбандяна является наличие случаев методологически порочной обработки опытных данных. Например в книге Н. Н. Семенова можно часто встретить случаи нанесения на теоретическую кривую несуществующих экспериментальных точек (например, рис. 15). Примером этого может служить рис. 7 статьи В. В. Воеводского и А. Б. Налбандяна [24]. Мы воспроизводим его здесь (см. рис. 1). Экспериментальные данные различных авторов относятся к различным условиям опыта, что, однако, игнорируется. В результате получается произвольное нагромождение точек, которое никак не может служить для проверки теории. Анализируя далее этот рисунок, мы видим, что теоретическая кривая взрывных давлений при 600° K проходит через нуль. Давление газа здесь равно нулю. Это значит, что взрывает пустота. Если обратиться к стр. 11 брошюры тех же авторов [9], то мы видим здесь, что, по словам В. В. Воеводского и А. Б. Налбандяна, «скорость реакции при критических давлениях обращается в бесконечность». Итак, теория этих авторов приводит к следствию, что при 600° K пустота взрывается со скоростью, равной бесконечности.

Следует отметить, что теория цепных процессов в изложении В. В. Воеводского и А. Б. Налбандяна, так же как и в книге Н. Н. Семенова, носит эклектический характер; поэтому можно получить и верные, и абсурдные выводы в зависимости от того, к какому разделу этой теории обратиться. Так, например, неверная трактовка



Пропаганда махистских теорий в области учения о химических превращениях и о борьбе с этими «теориями»

стема доходит до истинного равновесия; следовало, наконец, сказать, что даже сама постановка и обсуждение вопроса о ложных равновесиях в духе Дюгема является антинаучной. Такая критика Дюгема, кстати сказать, была уже дана до Н. Н. Семенова. Н. Н. Семенову известно, что даже Боденштейн, несмотря на все его «шатания мысли», проведя достаточно точные опыты, показал, что реакция всегда доходит через более или менее длительное время до истинного равновесия, т. е. что вопрос о ложных равновесиях Дюгема связан с экспериментальными недоразумениями. Н. Н. Семенов, однако, не согласен с этой критикой и стремится убедить читателя в том, что (цитирую) «после опубликования опытов, Харитона и Вальта, Семенова и Рябинина по окислению паров фосфора и серы, где было с полной несомненностью доказано, что быстро идущая реакция окисления вдруг резко останавливается» ([3] стр. 35—36), «сам Боденштейн стал склоняться в сторону взглядов о существовании ложных равновесий». Отвергнув сперва мысль, что в периоде ложного равновесия идет медленная реакция, как это вытекает из законов вант-Гоффа и Аррениуса, Н. Н. Семенов подчеркивает, что «точка зрения Дюгема иная», что здесь нет никаких следов реакции. Далее, однако, начинаются противоречия. В одном месте Н. Н. Семенов, казалось бы, отходит от Дюгема и говорит, что скорость «практически» может быть равна нулю, если только скорость первичной реакции, поставляющей активные центры, мала. Эта мысль правильная. Однако далее Н. Н. Семенов склоняется в сторону идеализма Христиансена. Именно Н. Н. Семенов приводит формулу

$$W = \frac{n_0}{1-\alpha},$$

которая при $\alpha = 1$ приводит к ошибочному выводу $W = \infty$. В действительности при $\alpha = 1$ W не равно бесконечности, но, как легко показать, подчиняется формуле

$$W = n_0 t,$$

т. е. скорость крайне медленно растет с течением времени, но не поднимается сразу от нуля до очень больших величин, как это утверждает Н. Н. Семенов. После временного отхода от Дюгема к Христиансену Н. Н. Семенов снова полностью скатывается к дюгемовской точке зрения, стремясь ее обосновать. Именно, он говорит, что «малые количества продуктов реакции могут остановить реакцию задолго до наступления равновесия». В действительности же цепная теория отнюдь не приводит ни к дюгемовской точке зрания и ни к христиансеновской.

Если бы Н. Н. Семенов стоял на материалистических позициях теории А. Н. Шилова, он должен был бы сказать примерно следующее: из закона Шилова (табл. 1) при малых α имеем после интегрирования

$$\alpha = n_0 (1 - e^{kt}) (-k)^{-1},$$

где n_0 — начальная скорость. Малые количества замедлителей реакции могут изменить знак k из положительного в отрицательный, и тогда мы получим медленное приближение к равновесию, т. е. никаких ложных равновесий и внезапных остановок в смысле Дюгема не существует. Таковы простые следствия, вытекающие из материалистической теории Н. А. Шилова.

Между тем Н. Н. Семенов стремится спасти точку зрения Дюгема и говорит о «внезапной» остановке реакции, неоднократно подчеркивая эту мысль и утверждая, что «скорость реакции вдруг падает до нуля».

Более того, в конце параграфа Н. Н. Семенов доходит до фетишизации махистских взглядов Дюгема, распространяя их на всю природу, «Не исключена возможность,— говорит Н. Н. Семенов,— что вопрос о ложных равновесиях имеет гораздо более общий характер». И далее утверждает: «Сам атом, состоящий из положительных и отрицательных зарядов, никогда не соединяющихся друг с другом, представляет собой пример системы, находящейся в ложном равновесии»! [3].

Так как цепная теория и формулы Христиансена никакого отношения к строению атома не имеют, Н. Н. Семенов сам отвергает свое объяснение «ложных равновесий» при помощи цепной теории.

Таким образом, Н. Н. Семенов распространяет махистские взгляды Дюгема на все химические вещества в природе.

Стремясь ввести дезорганизацию в физику как науку о действительной реальности, махист Дюгем санкционирует и возводит в догму тот порок всякой лженаучной теории, который проявляется во взаимном противоречии исходных положений, лежащих в ее основе. Если исходить из этих порочных установок о принципиальной противоречивости научных гипотез, то следует признать совершенно допустимыми такие взаимоисключающие гипотезы Н. Н. Семенова, как, например: $\beta = 1$ и $\delta = 1$ при $\beta + \delta = 1$. Это значит, что взаимоисключающие события, по Н. Н. Семенову, могут совершаться одновременно, вопреки физической реальности.

Критикуя подобные фантастические, произвольные концепции, В. И. Ленин отмечает: «По в том-то и беда Дюгема, Стало, Маха, Пуанкаре, что двери, открытой диалектическим материализмом, они не видят. Не умея дать правильной формулировки релятивизма, они катятся от него к идеализму. «Закон физики, собственно говоря, не истинен и не ложен, а приблизителен»,— пишет Дюгем (p. 274). В этом «а» есть уже начало фальши, начало стирания грани между теорией науки, приблизительно *отражающей объект*, т. е. приближающейся к объективной истине, и теорией произвольной, фантастической, чисто условной, например, теорией религии или теорией шахматной игры» (В. И. Ленин, Соч., т. 14, стр. 297).

Посмотрим, например, какие операции производил Н. Н. Семенов, чтобы «апробировать на опыте» идеалистические взгляды Дюгема. Вопреки тому, как это принято в науке, Н. Н. Семенов начинает время отсчета хода реакции не от ее начала, а от ее середины, и ведет кривую в направлении, обратном течению процесса ([3], стр. 95, рис. 13). Однако при этом оказывается, к удивлению Н. Н. Семенова, что начало теоретической кривой совершенно не совпадает с началом экспериментальной кривой. По «теории» реакция уже идет, а в действительности опыт еще и не начинался, или наоборот. Вот здесь, кстати сказать, и получается то, что следует назвать «отрывом времени от материи», т. е. время само по себе, а движение материи само по себе.

Чтобы скрыть от читателя несоответствие теории с опытом, Н. Н. Семенов наносит на теоретическую кривую несуществующие экспериментальные точки, а для показа начала реакции наносит на кривую произвольную точку, даже не оговаривая этого. После разоблачения этих приемов дезориентации читателя Н. Н. Семенов начал утверждать, что он выбирал эту точку якобы «с иллюстративными целями». Совершенно ясно, что только в том случае, если бы в периоде индукции действительно не было «никаких следов реакции», как это утверждается метафизической теорией Дюгема, то тогда начало реакции действительно можно было бы взять произвольно «с иллюстративными целями». Таким образом, отстаивая идеалистические взгляды Дюгема, Н. Н. Семенов стал на путь произвольного отбора опытных данных и искажения научной документации. Никаких исправлений в эти «расчеты» ни Н. Н. Семенов, ни В. Н. Кондратьев, ни другие сотрудники Института химической физики АН СССР не внесли. Кривые, составленные путем подгонки данных опыта, публиковались на протяжении ряда лет не только самим Н. Н. Семеновым, но и его сотрудниками. Книга с такими недостоверными опытными данными до сих пор рекомендуется студентам как учебное пособие.

Ознакомившись с книгой Н. Н. Семенова, мы убедились в ошибочности его «универсального» закона. То, что «универсальный» закон Семенова представляет собой искаженную формулу Шилова [с зачеркнутым членом $c\,(1-\alpha)$], научной общественности еще не было известно, ибо никаких ссылок на Н. А. Шилова в публикациях Института химической физики АН СССР не содержалось. В этих условиях, доверившись авторитету Н. Н. Семенова, любой ученый должен был встретить серьезные затруднения, ибо чтобы двигать науку вперед он должен был сперва пройти путь, уже пройденный Н. А. Шиловым, не зная, однако, о работах Н. А. Шилова.

Тем не менее уже с 1940 г. нами было показано, что для того, чтобы привести уравнение типа автокатализа в соответствие с опытом, необходимо дополнить его не одним, а двумя членами:

$$c\,(1-\alpha) \quad \text{и} \quad g\,\frac{d\alpha}{dt}\,t\,(1-\alpha).$$

Роль первого члена мы разбираем в гл. I, а совместную роль первого и второго — в II и IV главах нашей первой монографии [19].

Заметим здесь попутно, что было бы более целесообразно уже в гл. I ввести оба дополнительных члена и затем рассмотреть предельный переход: $c \to 0$.

Если ограничиться только членом $c\,(1-\alpha)$, то мы вернулись бы полностью к закону Шилова, т. е. к тому уровню науки в данном вопросе, который был достигнут уже в 1905 г. Именно так и поступил Н. Н. Семенов, опубликовавший в 1944 г. [10] работу, в которой он вернулся к той первоначальной форме уравнения Шилова, от которой он сам же отошел в 1934 г.

Но выражение типа уравнения Шилова — не «универсальный» закон, как это утверждал Н. Н. Семенов.

Уравнение Шилова часто дает более плавное нарастание скорости в конце периода индукции, чем это часто наблюдается на опыте. Поэтому, как показали наши расчеты, кроме двух членов $k\,\alpha\,(1-\alpha)$ и $c\,(1-\alpha)$, входящих в уравнение Шилова, необходим, по крайней мере, еще один член, пропорциональный произведению скорости реакции на время t (см. таблицу на стр. 1043 этой статьи).

Особенно ясно это было вскрыто на основе анализа молекулярного механизма реакций для процессов окисления [19] (см. гл. II, § 5).

При этом мы исходим из теории автоиндукции и активирования, развитой А. Н. Бахом.

В чем сущность теории, изложенной в § 5 гл. II нашей книги, которая привела нас к необходимости введения дополнительного члена к уравнению Шилова? В настоящее время этот вопрос совершенно ясен и достаточно полно освещен нами в монографии

«Теория цепных процессов». Дело в том, что в периоде индукции накапливаются различные типы промежуточных продуктов: 1) радикалы, которые ведут основной цепной процесс; 2) малоактивные промежуточные продукты B′, которые накапливаются с течением времени в ходе процесса и вступают в реакцию лишь после энергетического активирования; 3) конечные продукты окислительных или взрывных реакций, обладающие избытком энергии. Эту энергию молекулы конечных продуктов сохраняют лишь весьма малое время θ. Активирование B′ за счет энергии, выделяющейся в ходе процесса, и дает указанный выше дополнительный член*.

Следует отметить, что дополненное нами уравнение Н. А. Шилова вскрывает возможность скачка взрывного типа, но не требует, чтобы такой скачок обязательно был во всех случаях развития.

Борьба с идеалистическими течениями в значительной степени затрудняется тем, что сотрудники Н. Н. Семенова уклоняются от ответа на критические работы различных ученых, опубликованные в наших научных журналах и вскрывающие их ошибки. В то же время они применяют различные приемы опорачивания ученых, критикующих их ошибки. Примером этого может служить статья Н. Чиркова**. Его критика фальшива и в основе, и в деталях, ибо ее целью является под видом борьбы с идеализмом взять под защиту те махистские концепции, которые отрицают закономерность процессов развития, а вместе с тем попытаться дискредитировать в глазах научной общественности тех ученых, которые вскрыли ошибки Н. Н. Семенова и его сотрудников.

С этих позиций и критикуется наша теория; поскольку данный нами дополнительный член к формуле Шилова (см. табл. 1) устанавливает закономерную возможность возникновения скачка, а также закономерную возможность его отсутствия, указанные критики выступают против введения этого члена. Взамен ничего не предлагается.

При этом, если послушать сотрудников Н. Н. Семенова, то можно подумать, что не их руководитель пропагандировал идеи Дюгема, но что это делал якобы тот ученый, который дал теорию, вскрывающую ошибочность воззрения Дюгема и Н. Н. Семенова.

Полная несостоятельность критики Н. Чиркова была установлена комиссией из авторитетных ученых, назначенной акад. А. Н. Несмеяновым (см. «Литературная газета» от 9 сентября 1950 г.).

Развитие учения о химических превращениях и устранение разрыва между теорией и практикой за последние десять лет

За последнее десятилетие наметился новый этап в развитии химической динамики и теории цепных процессов. В последние годы в этой области начали работать многие физики, химики и инженеры-практики, не зависящие от школы Н. Н. Семенова. Помимо автора этой статьи, в той же области теперь работают А. И. Толстов, Г. М. Панченков, А. Г. Шафигулин, А. В. Фрост, Сороко-Новицкий, К. В. Кошкин и ряд более молодых научных работников: В. И. Скобелкин, В. И. Ивановский, Е. П. Свирина и др. Работами названных ученых была вскрыта и доказана важная роль отечественной науки в создании и развитии теории цепных реакций и цепной теории горения, вскрыта ошибочность концепции и формул Христиансена и Крамерса, вскрыт метафизический характер взглядов на период ложного равновесия вещества Дюгема, Бона и Хилла и их последователей.

Указанным выше ученым удалось также развить и применить на практике цепную теорию горения для области высоких давлений газовых смесей, что имеет важное значение для двигателей внутреннего сгорания. Применение новых, данных нами функций для расчета мощности дизелей дало возможность расчета индикаторных диаграмм. Полученные результаты вошли в различные фундаментальные руководства по двигателям внутреннего сгорания.

Создание правильных основ теории и математических методов для расчета цепных процессов, создание достаточно полной теории, охватывающей разнообразные явления, возникающие в процессе горения в области низких и высоких давлений — таковы кратко те результаты, которые были получены в этой области советской наукой за последние десять лет.

Для расчета индикаторной диаграммы и решения других проблем, возникающих в учении о двигателях внутреннего сгорания, необходимо знать сущность процессов, протекающих при сгорании топлива, и, кроме того, необходимо установить зависимость суммарного количества сгоревшего топлива от времени, прошедшего с момента его впуска. Совершенно ясно, что если учесть всю совокупность физико-химических и газодинамических факторов в этих процессах, то мы получим столь большое число уравнений и столь большое число неизвестных, что практически вопрос решить будет невозможно. Поэтому при современном состоянии теории первым весьма важным шагом

---

* Пусть, например, внутренняя энергия молекулы H_2O_2 не равна нулю и лишь на величину ε меньше энергии ее диссоциации на 2 OH. Тогда, если молекула конечного продукта H_2O имеет энергию, большую ε, ее соударение с H_2O_2 может привести к диссоциации.

** «Литературная газета» от 22 марта 1950 г.

вперед было введение советской школой инженеров-практиков метода «суммарного описания динамики сгорания» топлива в двигателях.

Подвергая этот метод критике и указывая на необходимость дополнять его анализом отдельных физико-химических и газодинамических факторов в сложном процессе сгорания, советские инженеры-практики показывают, что разработанный ими метод является единственно возможным в настоящее время для решения некоторых важных практических задач.

Советские авторы показали, что применение уравнений вант-Гоффа, как это имело место уже в работах немецкого инженера К. Неймана, не приводит к удовлетворительному решению вопроса. Далее, приведенный ими анализ показал, что хотя уравнения типа Шилова, если входящие в них коэффициенты определять из данных опыта, принципиально могут быть применены для описания процессов суммарного сгорания топлива, тем не менее наилучшие результаты дают найденные нами уравнения для автогенетических взрывов. Они дают возможность расчета индикаторных диаграмм, критерия управляемости и других важнейших характеристик, связанных с расчетом мощности двигателя, с учетом роли топлива, режима работы двигателя и т. д.

Вместе с тем другие разделы развитой нами теории, как, например, диаграмма градаций активности горючих газовых смесей при высоких давлениях, теория периода индукции, теория пределов распространения пламен и условий самовозгорания газовых смесей, основанные на детальном анализе механизма развития цепных процессов, нашли также широкое применение на практике. Особенно интересные и важные результаты здесь были получены А. И. Толстовым.

Такова та огромная работа, которая была проделана советскими учеными, установившими тесную связь теории с практикой.

В конце 1951 г. вышла наша новая монография «Теория цепных процессов» [19]. В первой части этой монографии мы даем впервые исторический обзор работ по теории цепных процессов и вскрываем полностью приоритет отечественной науки в открытии цепных процессов (Н. А. Шилов, 1905) и создании первой достаточно полной теории (Н. А. Шилов, 1905 г., и Д. В. Алексеев). В двух специальных параграфах мы даем изложение теории двух пределов Н. Н. Семенова, стремясь выявить здесь наиболее положительное и устранить те недостатки, которые здесь имелись.

Мы анализируем здесь также важнейшие результаты других авторов. Здесь дана и критика основных результатов теории на указанном этапе развития (1905—1941 гг.). Мы показываем, что решающими пробелами здесь являются: 1) отсутствие системы уравнений для описания реальных цепных процессов; 2) игнорирование проблемы создания цепной теории горения, примененной как в области низких, так и высоких давлений.

Вторая и третья части монографии посвящены созданию теории цепной диффузии и теории горения газовых смесей, свободной от этих недостатков.

Резюмируя, мы должны отметить следующие основные ошибки Н. Н. Семенова.

1) Замалчивая монографии Н. А. Шилова и Д. В. Алексеева, Н. Н. Семенов искажает историю науки и передает приоритет отечественной науки в открытии цепных процессов и создании основ теории иностранным ученым. Эта линия проводится и до сих пор.

2) Механически объединив правильные соотношения Н. А. Шилова и Д. В. Алексеева с идеалистическими концепциями Дюгема и Христиансена, Н. Н. Семенов скатился на позиции эклектизма, беспринципно соединяя отрывки различных теорий.

3) В лаборатории А. В. Загулина, в Институте химической физики АН СССР уже в 1933 г. были начаты важные экспериментальные работы по изучению всех трех пределов самовозгорания в их взаимосвязи. К сожалению, с 1937 г. эти работы практически были прекращены. Это привело к попыткам зарубежных ученых возглавить дальнейшее развитие цепной теории.

Отказ от систематических исследований в области высоких давлений (в районе третьего предела) как для процессов самовоспламенения, так и распространения пламен создали предпосылки для отрыва теории от практики.

4) После того как другие советские ученые начали развитие теории, свободной от указанных недостатков, Н. Н. Семенов пошел по линии дискредитации работы этих ученых, стремясь задержать критику своих ошибок, с целью сохранить впечатление согласия прежней теории с опытом вопреки действительным фактам.

5) Несоответствие теоретических расчетов с опытом, как правило, вуалировалось Н. Н. Семеновым путем нанесения на теоретические кривые несуществующих «экспериментальных» точек, а также сдвигом начала теоретических и экспериментальных кривых.

В своем гениальном труде «Марксизм и вопросы языкознания» товарищ Сталин говорит о создавшемся в этой области науки аракчеевском режиме, «не свойственном науке и людям науки», о бесчинствах замкнутой группы руководителей, о полном и легкомысленном отрицании всего того, что было в языкознании до Н. Я. Марра, и помимо Н. Я. Марра, о рекомендации студентам грубо ошибочных пособий, о зажиме критики.

Историческое значение этих указаний товарища Сталина заключается так же и в том, что они вскрывают с исключительной ясностью причины неудовлетворительного состояния и некоторых других областей знания.

Все указанные в данной статье факты говорят, что и в области учения о химических превращениях имеет место аналогичное неудовлетворительное состояние, созданное деятельностью Н. Н. Семенова и его сотрудников.

Москва

Поступила
15.I.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Шилов, О сопряженных реакциях окисления, М., 1905.
2. Д. В. Алексеев, О взрывном разложении ацетилена, Изв. Педагог. ин-та им. Шелапутина, М., 1915, с. 160.
3. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, стр. 19, 1934.
4. Н. С. Акулов, ДАН, 49, 107, 1945; 48, 673, 1945.
5. Н. М. Эмануэль, Вестн. АН СССР, № 4, 68, 1948.
6. А. В. Фрост и А. Г. Шафигулин, Вестник МГУ, № 9, 19, 1949.
7. N. Semenoff, Chain reactions. Oxford, 1935.
8. Н. С. Акулов, ДАН, 39, 239, 350, 1943; 44, 317, 1944.
9. А. Б. Налбандян, Журн. физ. хим., 19, 201, 219, 1945; см. также А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, изд. АН СССР, 1949.
10. Н. Н. Семенов, ДАН, 43, 360, 1944.
11. Н. С. Акулов, ДАН, 56, 695, 1947.
12. Я. Б. Зельдович, Журн. физ. химии, 22, 38, 1948.
13. Н. С. Акулов, ДАН, 61, 235, 1948.
14. Н. С. Акулов, Ю. Л. Рабинович, и В. И. Скобелкин, ДАН, 78, 1149, 1951.
15. Н. Н. Семенов, Усп. химии, 20, 673,1951.
16. Н. Н. Семенов, ДАН, 81, № 4, 1951.
17. Н. С. Акулов, ДАН, 48, 673, 1945.
18. Н. Акулов, ДАН, 64, 415, 1946.
19. Н. С. Акулов, Основы химической динамики. Изд. МГУ, 1940; см. также Н. С. Акулов, Теория цепных процессов. Техтеоретиздат, 1951.
20. Н. С. Акулов, ДАН, 83, 427, 1952.
21. В. В. Воеводский и А. Б. Налбандян, Сборник работ: Кинетика цепных реакций, Изд. АН СССР, 1950.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

РАССМОТРЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

Х. С. Багдасарьян

Как известно, в молекулах, не содержащих сопряженных связей, химические связи в некотором приближении можно рассматривать как образованные посредством «электронных пар». Такие связи получили название двухэлектронных. В молекулах с сопряженными связями σ-электроны образуют двухэлектронные связи обычного типа, тогда как π-электроны осуществляют «многоэлектронную» связь, природа которой в общем случае является промежуточной между двухэлектронной связью и связью посредством электронного газа в металлах. В частности, в ароматических углеводородах π-электроны можно рассматривать как «свободные», аналогично валентным электронам в металлах.

Указанная аналогия наводит на мысль применить к рассмотрению свойств ароматических углеводородов метод электронного газа.

Недавно Кун [1] использовал представление об электронном газе для вычисления электронных уровней в молекулах с сопряженными связями. В отличие от Куна, который произвел эти вычисления методом волновой механики, в настоящей работе избран иной путь.

Я. И. Френкель [2] показал, что многие свойства металлов можно объяснить, рассматривая валентные электроны металла как электронный газ Ферми, находящийся в поле положительно заряженных атомных остовов. Полная энергия вырожденного электронного газа слагается из нулевой кинетической энергии электронов и из потенциальной энергии электростатического взаимодействия электронов между собой и с остовами.

Нулевая кинетическая энергия единицы объема электронного газа пропорциональна плотности электронов в степени $^5/_3$. Если считать, что в ароматических углеводородах все связи равны, то плотность электронов пропорциональна $\frac{n}{l}$, где n—число π-электронов, l — число σ-связей между атомами C — C. Таким образом, полная энергия H электронного газа выразится следующим образом:

$$H = kl\left(\frac{n}{l}\right)^{5/3} + U, \qquad (1)$$

где U — потенциальная энергия электронного газа, k — коэффициент пропорциональности.

Чтобы определить энергетический эффект сопряжения связей, необходимо сравнить энергию H с энергией H' стандартной «молекулы», в которой все π-электроны образуют двухэлектронные связи*. Для двухэлектронных связей $n=2$, $l=1$. Общее число двухэлектронных связей в стандартной «молекуле», очевидно, равно $\frac{n}{2}$. Таким образом,

$$H' = k\frac{n}{2}2^{5/3} + U'.$$

Разность

$$H - H' = \varepsilon$$

получила название энергии сопряжения связей. Для вычисления энергии сопряжения сделаем простейшие предположения, что $U' - U$ мало по сравнению с соответствующей

* Принципиальная законность подобных сравнений непосредственно следует из того, что сопряженным связям противопоставляются несопряженные, точнее говоря — «стандартные», связи которые можно считать двухэлектронными.

Таблица 1

Энергии сопряжения и отклонения от термохимической аддитивности

Молекулы	Энергии сопряжения в относительных единицах, вычисленные методом:			Отклонения от термохимической аддитивности в относительных единицах
	валентных структур	молекулярных орбит	электронного газа	
	0,38	0,38	0,375	0,375
	0,695	0,695	0,685	0,685
	1,00	1,00	1,00	1,00
	1,02	1,025	1,00	1,025 (1,025)
	—	1,30	1,30	—
	—	1,355	1,30	1,36 (1,35)
	—	1,36	1,30	—
	—	1,61	1,62	—
	—	1,91	1,915	—
	—	1,22	1,18	1,24 (1,225)

Таблица 1 (продолжение)

Молекулы	Энергии сопряжения в относительных единицах, вычисленные методом			Отклонения от термохимической аддитивности в относительных единицах
	валентных структур	молекулярных орбит	электронного газа	
	—	1,55	1,48	1,50 (1,565)
	—	2,01	1,845	—
	0,81	0,825	0,805	0,80
	—	1,27	1,25	—
	—	1,725	1,68	—
	—	1,46*	1,43	1,475 (1,44)
	—	2,09	2,055	—
	—	1,72	1,685	1,715 (1,61)

* Вычислено по методу, предложенному автором [6].

Таблица 1 (продолжение)

Молекулы	Энергии сопряжения в относительных единицах, вычисленные методом			Отклонения от термохимической аддитивности в относительных единицах
	валентных структур	молекулярных орбит	электронного газа	
	—	1,915	1,865	—
—$CH=CH_2$	0,445	0,455	0,495	0,435
—CH=CH—	—	0,92	0,935	0,89 (0,87)
—CH=CH—CH=CH—	—	1,02	1,06	0,955

Примечание. В скобках приведены значения, вычисленные исходя из аддитивной схемы В. М. Татевского [3].

разностью кинетических энергий*. Полагая $U' - U = 0$ легко вычислить ε в условных единицах.

Согласно квантовой трактовке сопряженных связей, следует ожидать симбатности между энергиями сопряжения и отклонения от аддитивности атомных теплот образования. В табл. 1 сопоставлены энергии сопряжения, вычисленные методом молекулярных орбит (МО), валентных структур (ВС) и электронного газа (ЭГ) с термохимическими отклонениями от аддитивности. Для удобства сравнения все величины выражены в относительных единицах.

Для вычисления энергий сопряжения методом молекулярных орбит использованы данные Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной [4] и более ранних работ. Термохимические отклонения от аддитивности вычислены по данным работы В. М. Татевского, В. В. Коробова и Э. А. Менджерицкого [3].

Как видно из табл. 1, расчет методом электронного газа многоядерных ароматических углеводородов приводит к результатам, близким к результатам квантово-химических расчетов или даже совпадающим с ними. В то же время метод электронного газа в этом простейшем приближении не передает различий в энергиях сопряжения изомерных углеводородов в отличие от метода молекулярных орбит, который в согласии с опытом [5] дает более высокие энергии сопряжения для нелинейных изомеров. По-видимому, по этой же причине метод электронного газа дает более низкие значения ε для углеводородов типа пирен, перилен, коронен, чем метод молекулярных орбит. Для углеводородов, в которых ароматические ядра сопряжены друг с другом или с двойной связью, метод электронного газа дает результаты, приблизительно совпадающие с результатами метода молекулярных орбит и с опытными данными.

Можно думать, что учет потенциальной энергии электронного газа позволит уточнить расчеты методом электронного газа. Эта работа в настоящее время нами проводится.

Физико-химический институт
имени Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
24.VIII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kuhn, Helv. Chem. Acta, 31, 1441, 1948.
2. Я. И. Френкель, Z. f. Phys., 49, 31, 1928.
3. В. М. Татевский, В. В. Коробов, Э. А. Менджерицкий, ДАН, 74, 743, 1950.
4. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Изв. АН СССР, сер., хим., 153, 1946.
5. A. Magnus, H. Hartmann u. F. Becker, Z. f. phys. Chem. 197, 75, 1951.
6. Х. С. Багдасарьян, Диссертация, Москва, 1950.

* Это предположение подтверждается некоторыми элементарными расчетами.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА В СИСТЕМЕ $HNO_3 - H_2SO_4 - H_2O$*

И. В. Окнин

1. Пассивирование растворяющегося металла происходит тогда, когда максимальная скорость высокопотенциального катодного процесса превышает максимальную скорость низкопотенциального (активного) анодного процесса. Пассивирующая способность реакционной среды по отношению к данному растворяющемуся металлу приближенно может быть определена путем измерения предельной катодной плотности тока на нерастворимом в данной среде электроде, например платиновом, и предельной анодной плотности тока на электроде из растворяемого металла.

Опытные данные, служащие основанием этого заключения: предельные катодные плотности тока на платиновом электроде значительно больше предельных анодных плотностей тока на железном электроде в случае пассивирующих сред, обратное соотношение предельных электродных плотностей тока имеет место в случае активно корродирующих сред и соизмеримые величины их в случае сред, дающих промежуточную форму коррозионной активности.

2. Пассивирующим агентом, как веществом, обеспечивающим высокопотенциальное состояние катодного процесса в растворах азотной кислоты и в системе $HNO_3 - H_2SO_4 - H_2O$, является азотная кислота в состоянии гомеополярных молекул NO_2OH.

Основание — непосредственная связь предельной катодной плотности тока с концентрацией и процентом гомеополярных молекул от общего числа молекул азотной кислоты.

3. Пассивирование железного анода и анодной поверхности саморастворяющегося металла в растворах азотной кислоты и в тройных смесях с большим относительным содержанием азотной кислоты происходит в результате адсорбции металлом в высокопотенциальном состоянии молекул воды, ассоциированных комплексов из гидратированных ионов $H^{\cdot}$ и NO'_3 или гомеополярных молекул азотной кислоты и последующего отрыва от них и более прочного присоединения к металлу ионов кислорода.

Основание — соответствие этому ионномолекулярного состава пассивирующих сред и предположение, что от перечисленных молекул с большей легкостью отрывается ион кислорода, чем электрон.

4. В смесях с большим содержанием серной кислоты пассивирование есть результат анодной адсорбции ионов HSO_4' или HS_2O_8'.

Основание — соответствие условиям пассивирования преобладающего (по сравнению с другими ионами) содержания ионов HSO'_4 и условий образования надсерной кислоты. Потеря электропроводности может быть объяснена многослойной адсорбцией анионов.

5. В условиях высокого окислительного потенциала смесей азотной кислоты, серной кислоты и воды, обеспечивающих высокопотенциальное состояние металла, ионы SO_4'' и NO_3' являются депассивирующими. Активирование ими железа при анодном или естественном его растворении объяснено, исходя из предположения сравнительно большей легкости отрыва электронов от них самих или от гидратирующих их молекул воды.

Основание — большая предельная анодная плотность тока и активная коррозия в смесях с достаточно большим содержанием этих ионов, активирование процесса естественного растворения железа при добавлении к пассивирующей концентрированной азотной кислоте небольших количеств концентрированной серной кислоты.

6. Катодным деполяризатором высокопотенциального катодного процесса на платиновом электроде в растворах азотной кислоты и в тройных смесях является азотная кислота в форме гомеополярных молекул NO_2OH. Ионы водорода затрудняют взаимодействие молекул NO_2OH с электронами катода.

Основание — наличие прямой связи предельной катодной плотности тока с отношением концентрации молекул NO_2OH к концентрации ионов водорода или к электропроводности смесей.

---

* Примечание редакции. В данной статье дается сводка результатов работ И. В. Окнина, которая, по заключению проф. С. И. Щепкина и чл.-корр. АН СССР С. З. Рогинского, соответствует содержанию работ, представленных автором в редакцию Журн. физ. химии 29/V 1948 г. Текст этих работ И. В. Окнина напечатан в Журн. прикл. химии **24**, 61, 1951; **24**, 167, 1951.

7. Предельная катодная плотность тока в окислительных средах с большой концентрацией водородных ионов — более сложное явление, чем простая диффузия окислителя. Является вероятным, что предельная катодная плотность тока в таких средах определяется отношением скоростей взаимодействия с электронами катода окислителя и ионов водорода.

Основание — опытная связь, отмеченная в предыдущем пункте.

8. Каталитическое действие азотистой кислоты на высокопотенциальный катодный процесс может быть объяснено как результат образования у поверхности катода гомеополярных молекул азотной кислоты из ионов NO'_3 и молекул азотистой кислоты.

Основание — предельная катодная плотность тока, измеренная при перемешивании среды, существенно отличается от измеренной в покоящейся среде, а также предельная катодная плотность тока, измеренная при увеличении силы тока в цепи, существенно отличается от измеренной при уменьшении силы тока лишь тогда, когда смеси достаточно разбавлены и содержат достаточные количества ионов NO'_3.

9. Первичным процессом при катодной поляризации железного электрода в достаточно разбавленных смесях азотной кислоты, серной кислоты и воды является разряд ионов водорода. Ионы NO'_3 вторично реагируют с образующимися атомами водорода. Скорость последнего процесса определяется скоростью диффузии ионов NO_3' к катоду.

Основание — большая адсорбция и адсорбция, задержка атомарного водорода на железном электроде, сравнительно небольшое катодное перенапряжение, трудность разряда ионов NO_3' на ртутном катоде, на поверхности которого практически отстутствуют атомы водорода, выделение избытка образующегося водорода в виде газа, достижение предела скорости коррозии при увеличении концентрации ионов NO_3', происходящее при постоянной концентрации ионов водорода.

Вероятно, что так же происходит и процесс катодной деполяризации в низкопотенциальном катодном процессе на платиновом электроде.

10. Активный коррозионный процесс, происходящий в достаточно разбавленных смесях, лимитируется катодным процессом.

Основания — а) наличие определенной связи между скоростью коррозии и катодным потенциалом железного электрода при наложенной плотности тока, равной нулю, полученным путем приближенной экстраполяции кривых катодной поляризации и б) кривые анодной поляризации имеют неизменное направление на протяжении плотностей тока, сильно превышающих наблюдавшиеся скорости коррозии.

11. Скорость активной коррозии железа имеет довольно точную, близкую к экспоненциальной связь с потенциалом растворяющегося металла.

12. Скорость активной коррозии железа в системе $HNO_3 — H_2SO_4 — H_2O$ определяется скоростью диффузии ионов NO_3' и молекул NO_2OH.

Основание — прямолинейная связь скорости коррозии с общей концентрацией азотной кислоты.

Московский институт
химического машиностроения

Поступила
15.III.1952

ДЛИНА ПЕРИОДА В СИСТЕМЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА КАК ФУНКЦИЯ МАКСИМАЛЬНОГО ЗНАЧЕНИЯ АЗИМУТАЛЬНОГО КВАНТОВОГО ЧИСЛА В ПЕРИОДЕ

Д. А. Бочвар

Обращает на себя внимание одна простая закономерность, имеющая силу как для всех полностью известных периодов системы Д. И. Менделеева, так, повидимому, и для седьмого периода.

1. Пусть n — значение главного квантового числа для наружного электронного слоя в данном периоде, а l_n — максимальное значение азимутального квантового числа, фактически реализуемое для основных состояний атомов в этом периоде (не обязательно в периферическом слое). Тогда, как легко проверить,

$$n = 2l_n + r_n, \qquad (1)$$

где $r_n = 0$ при n четном и $r_n = 1$ при n_n нечетном. Очевидно, таким образом, что l_n оказывается просто неполным частным от деления n на 2. Величина l_n находится в очень простой связи с длиной периода L_n (длина периода есть число элементов в периоде)*.

Функциональная зависимость L_n от l_n оказывается некоторым обобщением хорошо известной формулы, выражающей максимальное возможное число электронов в n-ом слое, совпадающее для $n = 1$ и $n = 2$ с длиной соответственно первого и второго периодов системы Д. И. Менделеева.

Зависимость L_n от l_n выражается следующей простой формулой

$$L_n = 2(l_n + 1)^2. \qquad (2)$$

Табл. 1 позволяет видеть справедливость этого утверждения.

Таблица 1*

n	l_n	$2(l_n+1)^2$
1	0	2
2	1	8
3	1	8
4	2	18
5	2	18
6	3	32
7	3*	32*
8	4*	50*

* Звездочкой отмечены вероятные цифры для периодов, известных не вполне или неизвестных.

Следует, конечно, подчеркнуть, что формула (2), доставляя правильные значения длин L_n для всех полностью известных периодов и, повидимому, также правильное значение для L_7, все же должна рассматриваться пока как эмпирическая.

Очевидно, что (2), в силу условий, которым подчинены квантовые числа n и l ($n = 1,2,3\ldots$; $l = 0,1,\ldots, n-1$), действительно оказывается некоторым обобщением упомянутой выше формулы, так как при $l_n = n - 1$ получаем

$$L_n = 2n^2, \qquad (3)$$

---

* Томкеев [1] нашел эмпирическую формулу, выражающую длину периода в системе Д. И. Менделеева через номер периода, совпадающий, как известно, со значением главного квантового числа наружных электронов в этом периоде. Эта формула имеет вид:

$$L_n = \frac{2n + 3 + (-1)^n)^2}{8}.$$

Эта формула является, однако, в достаточной мере искусственной по своему виду, и связь ее с основными закономерностями, известными для системы Д. И. Менделеева, неясна.

Формула для вычисления длин периодов, предложенная недавно А. Ф. Капустинским [2], опирается на допущение, что система Д. И. Менделеева содержит «нулевой период», включающий электрон и нейтрон, и без этого допущения дает неправильные значения длин четных периодов. Допущение это, с точки зрения автора, лишено оснований.

что справедливо для двух первых периодов. В связи с формулой (2) величину l_n можно было бы назвать индексом длины периода. Величину r_n в формуле (1) можно назвать индексом развертывания периода. Индекс развертывания имеет значение нуль, если период, следующий за данным, имеет ту же длину, что и данный, и значение единица, если период, следующий за данным, имеет длину, бо́льшую чем данный.

Заметим также, что согласно формуле (1) заполнение электронами $5g$ состояний должно было бы иметь место в восьмом периоде. Это следствие формулы (1) согласуется с расчетными результатами, приводимыми Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем [3].

Выводы из формул (1), (2) относительно седьмого периода находятся в согласии с современными данными о характере этого периода.

Из сказанного можно извлечь следующее формальное правило для вычисления длин периодов: пусть N номер периода; представим его в виде

$$N = 2q_N + r_N, \tag{4}$$

где q_N — неполное частное, а r_N — остаток от деления N на 2; тогда

$$L_N = 2\,(q_N + 1)^2. \tag{5}$$

Московский текстильный институт

Поступила
22.III.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. M. V. Tomkeieff, Nature, 167, 954, 1951.
2. А. Ф. Капустинский, ДАН, 80, 365, 1951.
3. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, ч. I, ГТТИ, 1948, стр. 286—288.

ГЕОМЕТРИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

I. РАСЧЕТ ДЛИНЫ ЦЕПОЧКИ

М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын

Кинетическая теория линейных полимеров, на которой основывается современное понимание специфических свойств каучука, исходит из представления о внутреннем вращении звеньев полимерной цепочки [1, 2]. Как известно, внутреннее вращение вокруг единичных связей в молекуле всегда является до некоторой степени заторможенным. Впервые учет этого торможения в теории полимеров был проведен С. Е. Бреслером и Я. И. Френкелем [3].

Вслед за ними некоторыми зарубежными учеными были предложены формулы для средней квадратичной длины полимерной цепочки, применимые к различным случаям торможения [4—6]. Ниже приводится общий метод расчета, позволяющий оценить среднюю длину цепочки, при любом виде потенциальной энергии внутреннего вращения и применимый для линейного полимера любого строения.

Понимая под длиной цепочки расстояние между ее концами и обозначив это расстояние вектором $\mathbf{r}$ (рис. 1), получаем для цепочки, состоящей из N звеньев, характеризуемых векторами $\mathbf{l}_i$:

$$\mathbf{r} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{l}_i. \tag{1}$$

Если длины всех звеньев одинаковы и равны l, имеем

$$\mathbf{r}^2 = l^2 \left\{ N + 2 \sum_{i=2}^{N} \sum_{j=1}^{i-1} (i, j) \right\}, \tag{2}$$

где (i, j) — косинус угла между i-м и j-м звеньями цепочки. Среднее квадратичное расстояние между концами цепочки равно

$$\overline{\mathbf{r}^2} = l^2 \left\{ N + 2 \sum_{i=2}^{N} \sum_{j=1}^{j-1} \overline{(i, j)} \right\}. \tag{2a}$$

Таким образом, задача вычисления $\overline{\mathbf{r}^2}$ сводится к нахождению $\overline{(i, j)}$ для любых i и j.

Выберем векторы $\mathbf{l}_i$ и $\mathbf{l}_j$ с произвольным значением $i - j$. Свяжем с вектором $\mathbf{l}_j$ правую систему координат, ось z которой направлена вдоль вектора $\mathbf{l}_j$. Единичный вектор направления $\mathbf{l}_j$ имеет в этой системе составляющие 0, 0, 1. Аналогичным образом, единичный вектор направления $\mathbf{l}_i$ имеет в i-й системе составляющие 0, 0, 1. Для вычисления (i, j), т. е. скалярного произведения этих единичных векторов, нужно выразить вектор направления $\mathbf{l}_i$ в j-й системе координат. Если матрица A_k есть матрица косинусов углов между осями $(k+1)$-й и k-й систем координат, то

$$(i, j) = (0, 0, 1) \prod_{k=j}^{i-1} A_k \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \left\{ \prod_{k=j}^{i-1} A_k \right\}_{33}, \tag{3}$$

т. е. (i, j) равно элементу с индексом 3,3 матрицы преобразования из j-й системы координат в i-ю. Следовательно:

$$\overline{(i, j)} = \overline{\left\{\prod_{k=j}^{j-1} A_k\right\}}_{33} = \overline{\left\{\prod_{k=j}^{i-1} A_k\right\}}_{33}. \tag{3a}$$

В качестве нулевого приближения, за пределы которого до сих пор не удавалось выйти, примем, что вращения отдельных звеньев независимы друг от друга. Ниже мы обсудим применимость этого приближения. При независимости вращений:

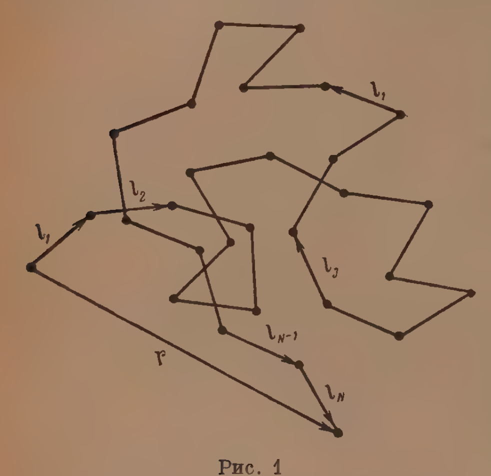


Рис. 1

$$\overline{\prod_{k=j}^{i-1} A_k} = \prod_{k=j}^{j-1} \overline{A}_k. \tag{4}$$

Если повторяющийся элемент полимерной цепочки состоит из m различных между собой звеньев, то такая цепочка характеризуется m различными матрицами: $\overline{A}^{(1)}, \overline{A}^{(2)}, \ldots, \overline{A}^{(p)}, \ldots, \overline{A}^{(q)}, \ldots, \overline{A}^{(m)}$. В этом случае косинус угла между любой парой связей, вращение вокруг которых описывается некоторыми матрицами $\overline{A}^{(p)}$ и $\overline{A}^{(q)}$, должен быть подсчитан отдельно (ср. [7]).

Чтобы сделать дальнейшие вычисления более компактными, мы рассмотрим случай, когда повторяющийся элемент полимерной цепочки состоит всего из одного звена (полиэтилен, полиизобутилен, политетрафторэтилен). Обобщение нижеследующих вычислений на случай сложных повторяющихся элементов может быть проведено совершенно элементарно.

Если полимерная цепочка состоит из одинаковых звеньев, снабженных одинаковыми или чередующимися привесками, то все матрицы A_k при усреднении совпадают, и мы получаем

$$\overline{\prod_{k=j}^{i-1} A_k} = \prod_{k=j}^{i-1} \overline{A}_k = (\overline{A})^{i-j}. \tag{4a}$$

Для возведения матрицы $\overline{A}$ в степень приводим ее к диагональной форме:

$$U^{-1} \overline{A} U = \Lambda, \tag{5}$$

где

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \tag{6}$$

(λ_k — собственные числа матрицы $\overline{A}$).

Очевидно, что

$$(\overline{A})^{i-j} = U \Lambda^{i-j} U^{-1} \tag{7}$$

и

$$\overline{(i, j)} = \{U \Lambda^{i-j} U^{-1}\}_{33}. \tag{8}$$

Подставляя (8) в (2), имеем

$$\overline{r^2} = l^2\left[N + 2\sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1}\{U\Lambda^{i-j}U^{-1}\}_{33}\right] =$$

$$= l^2\left[N + 2\left\{U\left(\sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1}\Lambda^{i-i}\right)U^{-1}\right\}_{33}\right] = \qquad (9)$$

$$= l^2\left[N + 2\{ULU^{-1}\}_{33}\right].$$

Здесь

$$L = \sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1}\Lambda^{i-j} = \begin{pmatrix} f(\lambda_1) & 0 & 0 \\ 0 & f(\lambda_2) & 0 \\ 0 & 0 & f(\lambda_3) \end{pmatrix}, \qquad (10)$$

где

$$f(\lambda_k) = \lambda_k^2\left[\frac{N-1}{\lambda_k(1-\lambda_k)} - \frac{1-\lambda_k^{N-1}}{(1-\lambda_k)^2}\right]. \qquad (11)$$

Легко видеть, что если мы имеем дело не с транс-цепочкой, то все собственные числа матрицы $\overline{A}$ меньше единицы. В самом деле, так как элементы матрицы A_k представляют собой косинусы углов между осями двух координатных систем, то (если исключить из рассмотрения транс-цепочку) все они меньше единицы. Следовательно, и элементы матрицы $\overline{A}$ меньше единицы. Это означает, что $(\overline{A}^m) \to 0$ при $m \to \infty$, но очевидно, что это может быть в том, и только в том случае, если все $\lambda_k < 1$.

Следовательно, при $N \gg 1$

$$f(\lambda_k) \approx N\frac{\lambda_k}{1-\lambda_k} \qquad (11a)$$

и

$$ULU^{-1} = N\cdot\overline{A}G, \qquad (12)$$

где

$$G = U\begin{pmatrix} \frac{1}{1-\lambda_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{1-\lambda_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\lambda_3} \end{pmatrix}U^{-1}. \qquad (13)$$

Получаем

$$\overline{r^2} = Nl^2\left[1 + 2(\overline{A}G)_{33}\right]. \qquad (14)$$

Таким образом, для достаточно длинных цепочек $\overline{r^2}$ пропорционально числу звеньев N. Из формулы (14) следует, что направление наибольшей протяженности полимерного клубка в среднем совпадает с направлением от начала к концу цепочки. Линейная зависимость $\overline{r^2}$ от N показывает, что функция распределения для длины цепочки является гауссовой:

$$\Phi(r)\,dr = Cr^2e^{-ar^2}\,dr. \qquad (15)$$

Рассмотрим линейный полимер, состоящий из одинаковых звеньев длины l, образующих друг с другом одинаковые валентные углы $\pi - \alpha$ (рис. 2). Запишем матрицу A_k в виде:

$$A_k = \begin{pmatrix} -\cos\alpha \cdot \cos\varphi_k & -\sin\varphi_k & \sin\alpha \cdot \cos\varphi_k \\ -\cos\alpha \cdot \sin\varphi_k & \cos\varphi_k & \sin\alpha \cdot \sin\varphi_k \\ \sin\alpha & 0 & \cos\alpha \end{pmatrix}. \tag{16}$$

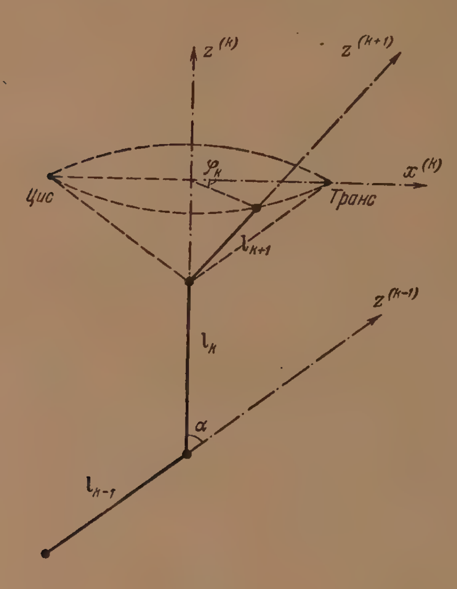


Рис. 2

φ_k — угол вращения вокруг k-й связи (рис. 2). Матрица A_k описывает вращение с последующим отражением оси x, так чтобы транс-положению последовательных звеньев соответствовали углы $\varphi_k = 0$.

При усреднении получаем

$$\overline{A} = \begin{pmatrix} -\eta\cos\alpha & -\varepsilon & \eta\sin\alpha \\ -\varepsilon\cos\alpha & \eta & \varepsilon\sin\alpha \\ \sin\alpha & 0 & \cos\alpha \end{pmatrix}, \tag{17}$$

где η и ε — средние значения $\cos\varphi$ и $\sin\varphi$:

$$\eta = \overline{\cos\varphi} = \frac{\int\limits_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{V(\varphi)}{kT}} \cos\varphi \, d\varphi}{\int\limits_{+\pi}^{+\pi} e^{-\frac{V(\varphi)}{kT}} d\varphi}; \quad \varepsilon = \overline{\sin\varphi}$$

($V(\varphi)$ — потенциальная энергия внутреннего вращения).

Для цепочек с симметричными привесками (полиэтилен, полиизобутилен, политетрафторэтилен и т. д.) вращение на угол $+\varphi$ эквивалентно

вращению на угол $-\varphi$, т. е. $V(\varphi)$ является четной функцией. В этом случае $\varepsilon=0$ и

$$\bar{A}=\begin{pmatrix} -\eta\cos\alpha & 0 & \eta\sin\alpha \\ 0 & \eta & 0 \\ \sin\alpha & 0 & \cos\alpha \end{pmatrix}. \tag{18}$$

Из (5), (6) и (18) находим

$$U=\begin{pmatrix} 0 & a & b \\ c & 0 & 0 \\ 0 & a\dfrac{\lambda_2+\eta\cos\alpha}{\eta\sin\alpha} & b\dfrac{\lambda_3+\eta\cos\alpha}{\eta\sin\alpha} \end{pmatrix},$$

$$U^{-1}=\begin{pmatrix} 0 & \dfrac{1}{c} & 0 \\ -\dfrac{\lambda_3+\eta\cos\alpha}{\lambda_2-\lambda_3}\dfrac{1}{a} & 0 & \dfrac{\eta\sin\alpha}{\lambda_2-\lambda_3}\dfrac{1}{a} \\ \dfrac{\lambda_2+\eta\cos\alpha}{\lambda_2-\lambda_3}\dfrac{1}{b} & 0 & -\dfrac{\eta\sin\alpha}{\lambda_2-\lambda_3}\dfrac{1}{b} \end{pmatrix}, \tag{19}$$

где a, b, c — произвольные величины. Решая вековое уравнение, находим

$$\lambda_1=\eta,\ \lambda_{2,3}=\frac{1}{2}\{(1-\eta)\cos\alpha\pm[(1-\eta)^2\cos^2\alpha+4\eta]^{1/2}\}. \tag{20}$$

Подставляя λ_1, λ_2, λ_3, U, U^{-1} в (11), (10) и (9), находим

$$\mathbf{r}^2=Nl^2\frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha}\cdot\frac{1+\eta}{1-\eta}-2l^2\frac{\cos\alpha(1+\eta^2)+2\eta}{(1-\eta)^2(1-\cos\alpha)^2}+$$
$$+l^2\frac{A\lambda_2^{N+1}-B\lambda_3^{N+1}}{(1-\eta)^2(1-\cos\alpha)^2}, \tag{21}$$

где

$$A=2\frac{(\lambda_2+\eta\cos\alpha)\cdot(1-\lambda_3)^2}{\lambda_2-\lambda_3}$$

$$B=2\frac{(\lambda_3+\eta\cos\alpha)\cdot(1-\lambda_2)^2}{\lambda_2-\lambda_3}.$$

Формула, аналогичная (21), была в иной форме без вывода опубликована Бенуа [4]. Из формулы (21), как частные случаи, следуют формулы:

а) при свободном вращении ($V(\varphi)=0$, $\eta=0$)

$$\mathbf{r}^2=Nl^2\frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha}-l^2\frac{2\cos\alpha(1-\cos^N\alpha)}{(1-\cos\alpha)^2} \tag{22}$$

и при $N\gg1$

$$\mathbf{r}^2=Nl^2\frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha}\qquad (\text{ср. [8]}); \tag{23}$$

б) при слабом торможении в длинной цепочке ($\eta\ll1$; $N\gg1$)

$$\mathbf{r}^2=Nl^2\frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha}(1+2\eta)\qquad (\text{ср. [5]}); \tag{24}$$

в) в длинной цепочке, когда торможение не очень сильно

$$\left[(1-\eta)(1-\cos\alpha) \gg \frac{1}{N}\right],$$

$$\mathbf{r}^2 = Nl^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} \frac{1+\eta}{1-\eta} \quad (\text{ср. [6]}); \tag{25}$$

формула (25) может быть, конечно, получена и непосредственно из формулы (14);

г) при очень сильном торможении $(1-\eta \ll 1)$

$$\mathbf{r}^2 = N^2 l^2 \frac{1+\cos\alpha}{2} \left\{1 - \frac{N(1-\eta)(1-\cos\alpha)}{6}\right\} \quad (\text{ср. [5]}); \tag{26}$$

д) для транс-цепочки $(\eta = 1)$

$$r^2 = N^2 l^2 \cos^2 \frac{\alpha}{2} + l^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2} \cdot \delta_{N,\, 2k+1}; \tag{27}$$

е) в цитированной работе С. Е. Бреслера и Я. И. Френкеля [3] рассмотрен случай малых крутильных колебаний около транс-положения и получена формула, которая после исправления расчетной ошибки имеет вид:

$$\mathbf{r}^2 = Nl^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} \frac{2}{1-\eta}. \tag{28}$$

Легко видеть, что формула (28) следует из (25) при η, близких к единице, как это и должно иметь место для малых крутильных колебаний.

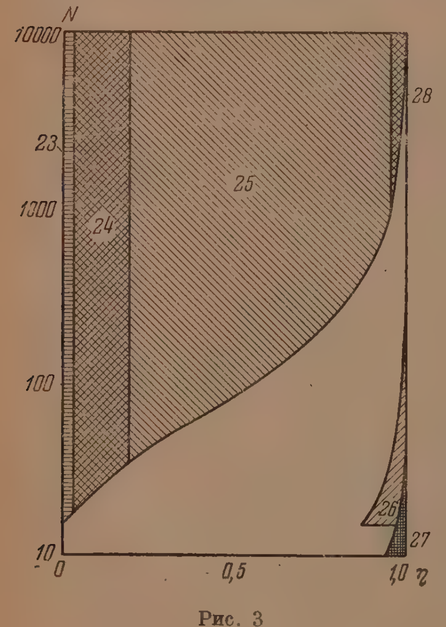


Рис. 3

Переходя от своей формулы (32) к формуле (33), С. Е. Бреслер и Я. И. Френкель пренебрегают членом порядка $\frac{1}{(1-\eta)^2}$ по сравнению с членом порядка $\frac{N}{1-\eta}$, что для η, близких к единице, справедливо только при весьма больших N (рис. 3). При малых N вывод С. Е. Бреслера и Я. И. Френкеля приводит не к (28), а к (26).

Области применения формул (23)—(28) (с точностью до 5%) представлены на рис. 3.

Из рисунка видно, что формула (25) практически применима к любым не слишком коротким и жестким цепочкам. Области применения формул (23), (24) и (28) лежат внутри области применения (25) (первые две применимы к очень гибким, третья — к очень жестким цепочкам). Формула (26) применима лишь для весьма жестких и коротких цепочек.

Выше нами было сделано предположение о независимости вращений отдельных звеньев в полимерной цепочке. Это означает, что мы пренебрегли взаимодействием всех атомов, кроме тех, которые присоединены к двум соседним узлам цепочки.

В этом приближении потенциальную энергию полимерной цепочки, зависящую от всех углов $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_N$, можно представить как сумму отдельных членов, каждый из которых зависит только от одного угла:

$$V(\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_N) = \sum_{n=1}^{N} V_n(\varphi_n). \tag{29}$$

Формула (4) основывается именно на этом представлении. Между тем очевидно, что цепочка может принимать и такие конфигурации, при которых атомы, не присоединенные к соседним узлам, подходят друг к другу достаточно близко, поэтому их взаимодействием нельзя пренебречь. Например, в тетраметилметане и изобутане, как показали вычисления Лассетра и Дина [9], ни в коем случае нельзя игнорировать взаимодействие метильных групп, которое приводит к тому, что при наиболее устойчивой конфигурации соседние группы находятся не в транс-положении друг относительно друга, а повернуты относительно этого положения на 30—35°.

Таким образом, представление потенциальной энергии цепочки в виде (29) не может считаться законным и должно быть заменено представлением, учитывающим корреляцию, по крайней мере, между соседними вращениями

$$V(\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_N) = \sum_{n=1}^{N} V_n(\varphi_n) + \sum_{n=1}^{N-1} U_n(\varphi_n, \varphi_{n+1}). \tag{30}$$

Рассмотрим, как изменятся наши прежние результаты с учетом этой корреляции. При этом мы ограничимся случаем малой энергии корреляции $U_n(\varphi_n, \varphi_{n+1})$.

Из формул (2а) и (3а) видно, что вычисление средней квадратичной длины цепочки сводится к вычислению

$$\overline{\left\{\prod_{k=j}^{i-1} A_k\right\}_{33}} = \frac{\int e^{-\frac{V}{kT}} \left\{\prod_{k=j}^{i-1} A_k\right\}_{33} \prod_{k=j}^{i-1} d\varphi_k}{\int e^{-\frac{V}{kT}} \prod_{k=j}^{i-1} d\varphi_k} =$$

$$= \frac{1}{\int e^{-\frac{V}{kT}} \prod_{k=j}^{i-1} d\varphi_k} \left\{\int e^{-\frac{V}{kT}} \prod_{k=j}^{i-1} A_k d\varphi_k\right\}_{33}. \tag{31}$$

Пока мы считали, что $V = V_0 = \sum_{n=j}^{i-1} V_n(\varphi_n)$, интеграл по $d\varphi_j, d\varphi_{j+1}, \ldots$ $\ldots, d\varphi_{i-1}$ распадался на произведение соответствующих интегралов, благодаря чему мы и получали формулу (4).

Теперь мы считаем, что

$$V = \sum_{n=j}^{i-1} V_n(\varphi_n) + \sum_{n=j}^{i-2} U_n(\varphi_n, \varphi_{n+1}) = V_0 + \sum_{n=j}^{i-2} U_n(\varphi_n, \varphi_{n+1});$$

тогда

$$\overline{\left\{\prod_{k=j}^{i-1} A_k\right\}}_{33} = \frac{1}{\int e^{-\frac{V_0}{kT}} \prod_{n=j}^{i-2} e^{-\frac{U_n}{kT}} \prod_{k=j}^{i-1} d\varphi_k} \left\{\int e^{-\frac{V_0}{kT}} \prod_{n=j}^{i-2} e^{-\frac{U_n}{kT}} \prod_{k=j}^{i-1} A_k d\varphi_k\right\}_{33}$$

или (так как $U_n(\varphi_n, \varphi_{n+1})$ мало)

$$\overline{\left\{\prod_{k=j}^{i-1} A_k\right\}}_{33} = \frac{1}{\int e^{-\frac{V_0}{kT}}\left(1 - \frac{1}{kT}\sum_{n=j}^{i-2} U_n\right)\prod_{k=j}^{i-1} d\varphi_k} \times$$

$$\times \left\{\int e^{-\frac{V_0}{kT}}\left(1 - \frac{1}{kT}\sum_{n=j}^{i-2} U_n\right)\prod_{k=j}^{i-1} A_k d\varphi_k\right\} = \frac{\widetilde{Z}}{Z}. \qquad (32)$$

Выражения Z и $\widetilde{Z}$ имеют вид:

$$Z = (\overline{C})^{i-j}\left[1 - (i-j-1)\frac{\overline{U}}{kT}\right], \qquad (33)$$

где

$$\overline{C} = \int e^{-\frac{V_n(\varphi_n)}{kT}} d\varphi_n$$

и

$$\overline{U} = \frac{\int e^{-\frac{V_n(\varphi_n)+V_{n+1}(\varphi_{n+1})}{kT}} U_n(\varphi_n, \varphi_{n+1})\, d\varphi_n\, d\varphi_{n+1}}{\int e^{-\frac{V_n(\varphi_n)+V_{n+1}(\varphi_{n+1})}{kT}} d\varphi_n\, d\varphi_{n+1}};$$

$$\widetilde{Z} = (\overline{C})^{i-j}\left[(\overline{A}^{i-j})_{33} - \frac{1}{kT}\sum_{n=j}^{i-2} \overline{U_n \left\{\prod_{k=j}^{i-1} A_k\right\}}_{33}\right] =$$

$$= (\overline{C})^{i-j}\left[(\overline{A}^{i-j})_{33} - \frac{1}{kT}\sum_{n=j}^{i-2}\sum_{m_1, m_2=1}^{3} (\overline{A}^{n-j})_{3m_1}(\overline{P})_{m_1m_2}(\overline{A}^{i-n-2})_{m_23}\right], \qquad (34)$$

где

$$P = \overline{U_n A_n A_{n+1}}.$$

Из (6) и (7) видно, что

$$(\overline{A}^m)_{\alpha\beta} = \sum_{q=1}^{3} \lambda_q^m U_{\alpha q} U_{q\beta}^{-1}. \qquad (35)$$

Подставляя (35) в (34) и проводя суммирование по m_1 и m_2, имеем

$$\widetilde{Z} = (\overline{C})^{i-j}\left[\sum_{q=1}^{3}\lambda_q^{i-j}U_{3q}U_{q3}^{-1} - \frac{1}{kT}\sum_{q_1, q_2=1}^{3} U_{3q_1}\overline{R}_{q_1q_2}U_{q_23}^{-1} \times\right.$$

$$\left.\times \sum_{n=j}^{i-2}\lambda_{q_1}^{n-j}\lambda_{q_2}^{i-n-2}\right] = (\overline{C})^{i-j}\left[\sum_{q=1}^{3}\lambda_q^{i-j}U_{3q}U_{q3}^{-1} - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{kT}\sum_{q_1 q_2=1}^{3} \frac{\lambda_{q_1}^{i-j-1} - \lambda_{q_2}^{i-j-1}}{\lambda_{q_1} - \lambda_{q_2}} U_{3q_1}\overline{R}_{q_1q_2}U_{q_23}^{-1}\right], \qquad (36)$$

где $\overline{R} = U^{-1}\overline{P}U$.

Из (32), (33) и (36) получаем

$$\overline{\left\{\prod_{k=j}^{i-1} A_k\right\}_{33}} = \left[1-(i-j-1)\frac{\overline{U}}{kT}\right]\sum_{q=1}^{3}\lambda_q^{i-j}U_{3q}U_{q3}^{-1} - \\ -\frac{1}{kT}\sum_{q_1,\,q_2=1}^{3}\frac{\lambda_{q_1}^{i-j-1}-\lambda_{q_2}^{i-j-1}}{\lambda_{q_1}-\lambda_{q_2}}U_{3q_1}\overline{R}_{q_1q_2}U_{q_23}^{-1} \qquad (37)$$

Подставляя (37) в (3а) и (2а), проводя суммирование по i и j и отбрасывая все члены, не содержащие сомножителем N, получаем (для достаточно длинных цепочек)

$$\overline{r^2} = Nl^2\left[1+2\sum_{q=1}^{3}\left(\frac{\lambda_q}{1-\lambda_q}+\frac{\overline{U}}{kT}\frac{\lambda_q^2}{(1-\lambda_p)^2}\right)U_{3q}U_{q3}^{-1} - \\ -\frac{2}{kT}\sum_{q_1,\,q_2=1}^{3}\frac{1}{(1-\lambda_{q_1})(1-\lambda_{q_2})}U_{3q_1}\overline{R}_{q_1q_2}U_{q_23}^{-1}\right. \qquad (38)$$

или, пользуясь (5), (6) и (13),

$$\overline{r^2} = Nl^2\left[1+2(\overline{A}G)_{33}+\frac{2}{kT}(GDG)_{33}\right], \qquad (39)$$

где

$$D = \overline{U}\,\overline{A}^2 - \overline{U_nA_nA_{n+1}}. \qquad (39a)$$

Если корреляция между соседними вращениями отсутствует, то $D=0$ и формула (39) переходит в формулу (14).

Рассмотрим снова линейные полимеры, цепочки которых состоят из одинаковых звеньев, снабженных одинаковыми или чередующимися симметричными привесками (случай, рассмотренный нами выше).

Для таких полимеров, пользуясь (13), (19) и (20), имеем

$$G = \begin{pmatrix} \frac{1}{1-\eta} & 0 & \frac{\eta\sin\alpha}{(1-\eta)(1-\cos\alpha)} \\ 0 & \frac{1}{1-\eta} & 0 \\ \frac{\sin\alpha}{(1-\eta)(1-\cos\alpha)} & 0 & \frac{1+\eta\cos\alpha}{(1-\eta)(1-\cos\alpha(} \end{pmatrix} \qquad (40)$$

и

$$(\overline{A}G)_{33} = \frac{\eta+\cos\alpha}{(1-\eta)(1-\cos\alpha)}. \qquad (41)$$

Так как для нашего случая повороты на углы $+\varphi$ и $-\varphi$ эквивалентны, то $U_n(\varphi_n, \varphi_{n+1}) = U_n(-\varphi_n, -\varphi_{n+1})$. Вследствие этого, если $F(\varphi_n, \varphi_{n+2})$ — такая функция от φ_n и φ_{n+1}, что $F(\varphi_n, \varphi_{n+1}) = -F(-\varphi_n, -\varphi_{n+1})$, то

$$\overline{U_n(\varphi_n, \varphi_{n+1})F(\varphi_n, \varphi_{n+1})} = 0$$

(если усреднение проводится с четной потенциальной функцией). Легко видеть, что элементы матрицы A_nA_{n+1} с индексами 1,2; 2,1; 2,3 и 3,2 меняют знак при одновременной замене φ_n, φ_{n+1} на $-\varphi_n$, $-\varphi_{n+1}$. Следовательно, $D_{12}=D_{21}=D_{23}=D_{32}=0$.

Подсчитав из (39а), (16) и (17) отличные от нуля элементы матрицы D и воспользовавшись (40), имеем

$$(GDG)_{33}=\frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha}\frac{\Phi}{(1-\eta)^2}=$$
$$=\frac{1-\cos\alpha}{1-\cos\alpha}\frac{\eta\eta_1-\eta_2+\eta_4+[\eta_1+\eta\eta_2-\eta_3]\cos\alpha}{(1-\eta)^2}, \qquad (42)$$

где

$$\eta=\overline{\cos\varphi_n};$$
$$\eta_1=\overline{U}_n\overline{\cos\varphi_n}-\overline{U_n\cos\varphi_n};$$
$$\eta_2=\overline{U}_n\overline{\cos\varphi_n}-\overline{U_n\cos\varphi_{n+1}};$$
$$\eta_3=\overline{U}_n(\overline{\cos\varphi_n})^2-\overline{U_n\cos\varphi_n\cos\varphi_{n+1}};$$
$$\eta_4=\overline{U_n\sin\varphi_n\sin\varphi_{n+1}}.$$

Подставляя (41) и (42) в (39), получаем

$$\overline{r^2}=Nl^2\frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha}\left[\frac{1+\eta}{1-\eta}+\frac{2}{kT}\frac{\Phi}{(1-\eta)^2}\right]. \qquad (43)$$

Если корреляция между соседними вращениями отсутствует, то $\Phi=0$ и формула (43) переходит в формулу (25).

В 1934 г. Куном [10] была развита статистическая теория строения полимерных молекул, приводившая к гауссовой функции распределения для расстояния между концами молекулы, а следовательно, к пропорциональности между $\overline{r^2}$ и степенью полимеризации N. Как видно из формул (14) и (43), эта пропорциональность имеет место (для достаточно длинных цепочек) как в случае заторможенного вращения без корреляции, так и в случае слабой корреляции между соседними вращениями. Таким образом, учитывая корреляцию только между соседними вращениями, мы все еще не выходим за пределы теории Куна, причем легко понять, что это относится не только к слабой корреляции.

Между тем, экспериментальные исследования растворов полимеров, проводимые в течение ряда лет В. Н. Цветковым и его сотрудниками [11], показывают, что поведение реальных полимерных молекул значительно отклоняется от предсказаний теории Куна.

Есть все основания полагать, что это противоречие частично обусловлено тем, что как теория Куна, так и вышеприведенные геометрические расчеты не принимают во внимание стерических эффектов.

То обстоятельство, что два различных звена цепочки не могут находиться в одном и том же элементе объема, исключает многие сильно свернутые конфигурации молекулы и поэтому должно приводить к более вытянутым средним конфигурациям, чем те, которые были получены нами выше. Очевидно, что такая цепочка уже не будет подчиняться гауссовой статистике, и, следовательно, к ней не может быть применима теория Куна. Количественный учет «эффекта заполнения пространства» (другими словами, учет корреляции не только между соседними, но и между всеми вращениями в цепочке) представляет собой очередную задачу геометрии линейных полимеров.

Выводы

Предложен общий метод расчета средней квадратичной длины полимерной цепочки. Рассмотрена слабая корреляция между вращениями звеньев.

Академия Наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений
Ленинград

Поступила
14.V.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин. Химия и физика каучука, Госхимиздат, 1947, стр. 193.
2. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 401.
3. С. Е. Бреслер и Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 9, 1094, 1939, см. также [2], стр. 409.
4. H. Benoit, Journ. de chim. phys., 44, 18, 1947.
5. C. Sadron, Journ. de chim. phys., 43, 145, 1946.
6. W. Taylor, Journ. Chem. Phys., 15, 412, 1947.
7. F. Wall, Journ. Chem. Phys., 11, 67, 1943.
8. H. Eyring, Phys. Rev., 39, 746, 1932; Химия больших молекул, Госиноиздат, 2, 236, 1948.
9. E. Lassettre a. L. Dean, Journ. Chem. Phys., 17. 315, 1949.
10. W. Kuhn, Koll. Zs., 68, 2, 1934; Experientia, 1, 6, 1945.
11. В. Н. Цветков, Вестн. ЛГУ, № 1, 50, 1947.

ГЕОМЕТРИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

II. ПОВОРОТНО-ИЗОМЕРНАЯ ТЕОРИЯ

М. В. Волькенштейн

Звенья полимерной цепочки обладают внутренним вращением друг относительно друга. В первой работе Куна [1] это вращение предполагалось совершенно свободным, в работе С. Е. Бреслера и Я И. Френкеля [2], напротив, заторможенным настолько сильно, что при обычных температурах звенья способны выполнять лишь крутильные колебания около положения равновесия — транс-конфигурации цепочки. С. Е. Бреслер и Я. И. Френкель вводили тормозящий потенциал в форме:

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2}(1 - \cos\varphi), \tag{1}$$

и для малых амплитуд крутильных колебаний

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{4}\varphi^2.$$

В дальнейшем делались попытки расчетов с тормозящим потенциалом более сложной формы, описывающим наличие нескольких минимумов и максимумов различной величины, например, [3].

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2}\{x(1 - \cos\varphi) + (1 - x)(1 - \cos 3\varphi)\}. \tag{2}$$

$V_0 x$ — параметры, характеризующие потенциальную кривую.

Исследование свойств низкомолекулярных веществ, в которых имеется заторможенное внутреннее вращение, показывает, что вещества, молекулы которых обладают осями симметрии порядка не выше двух, существуют в виде равновесной

Рис. 1

смеси двух или большего числа поворотных изомеров [4, 5]. Так, например, н.-бутан представляет собой равновесную смесь транс- и правого и левого свернутых изомеров [6].

На рис. 1 показаны их схематические изображения — проекции молекулы на плоскость, перпендикулярную к центральной С — С связи н.-бутана, вокруг которой и происходит внутреннее вращение. На рис. 2 показана форма потенциальной кривой внутреннего вращения н.-бутана. При обычных температурах никакого внутреннего вращения в прямом смысле этого слова в молекулах такого типа нет — часть молекул (N_1) находится в одном энергетическом состоянии, в виде одного из поворотных изомеров, скажем, наиболее устойчивого, а остальные молекулы (N_2, N_3,...) — в виде других поворотных изомеров. Относительное содержание дан-

ного изомера определяется величиной его свободной энергии E_i по сравнению с энергией наиболее устойчивого изомера (рис. 2).

$$N_i = Ne^{-\frac{E_i}{kT}}, \tag{3}$$

где N — полное число молекул. Величины E_i для низкомолекулярных веществ могут быть определены различными способами, в частности оптическими.

Эти величины существенно зависят от окружения, от межмолекулярного взаимодействия и поэтому скорее должны рассматриваться как характеристика среды в целом, чем как характеристика отдельной молекулы [7].

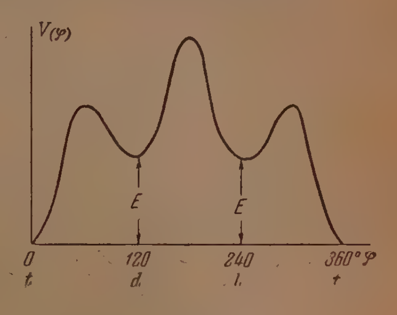


Рис. 2

Представим полимерную цепочку, как равновесную смесь поворотных изомеров [8]. В нулевом приближении примем, что каждая связь может иметь лишь определенные положения равновесия с дискретными значениями φ_i. В действительности около этих положений равновесия происходят крутильные колебания, которые мы учтем лишь в следующем — первом приближении. Различные положения равновесия звена цепочки обязательно энергетически не эквивалентны, так как наибольшая симметрия элемента полимерной цепочки есть C_i или C_2. Имеет место поворотная изомерия. Например выделив одну связь C — C в молекуле полиэтилена, мы напишем его формулу в виде:

$$H_3C\,(CH_2)_n\,H_2C - CH_2\,(CH_2)_m\,CH_3.$$

При вращении около этой связи получаются изомеры t, d и l, подобные поворотным изомерам н-бутана (рис. 3, ср. также рис. 1). Мы попрежнему считаем наиболее устойчивым транс-изомер. Это вытекает из рассмотрения свойств низкомолекулярных соединений и из природы сил, тормозящих внутреннее вращение. Эти силы возникают, повидимому, благодаря электростатическому квадрупольному и дипольному взаимодействию несоседних групп атомов и являются силами отталкивания [9].

В общем случае полимерная цепочка имеет n положений равновесия для каждого звена, n значений φ_i $(i = 1, 2, \ldots n)$ с относительными свободными энергиями E_i.

Представим среднюю квадратичную длину цепочки формулой [10]

$$\overline{r^2} = Nl^2\,\frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha}\,\frac{1+\eta}{1-\eta}, \tag{4}$$

где N — число звеньев, l — длина звена, $\pi - \alpha$ — валентный угол, а η — средний косинус угла внутреннего вращения

$$\eta = \overline{\cos\varphi}. \tag{5}$$

Если, в соответствии с принятой нами картиной, полимер есть смесь поворотных изомеров, то

$$\eta = \sum_{i=1}^{n} g_i \cos\varphi_i \Big/ \sum_{i=1}^{n} g_i, \tag{6}$$

где статистический вес i-го изомера

$$g_i = e^{-\frac{E_i}{kT}}. \tag{7}$$

Следовательно, формула (4) принимает вид:

$$\overline{r^2} = Nl^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} \frac{\sum_{i=1}^{n} g_i (1+\cos\varphi_i)}{\sum_{i=1}^{n} g_i (1-\cos\varphi_i)}. \tag{8}$$

Очевидно, что в нулевом приближении мы заменили потенциальную кривую типа рис. 2 или более сложную совокупностью узких энергетических щелей — разрывной функцией вида:

$$V(\varphi_i) = E_i,\ V(\varphi \neq \varphi_i) = \infty. \tag{9}$$

Отметим здесь же, что если бы поворотной изомерии не было и все g_i были равны друг другу, мы получили бы

$$\eta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \cos\varphi_i.$$

Этот случай осуществляется при симметрии порядка выше двух, когда потенциальная функция уже в пределах 360° является периодической. Пример — этан, для которого можно написать

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2}(1-\cos 3\varphi). \tag{10}$$

Следовательно, здесь

$$\cos\varphi_i = \cos\frac{2\pi}{n} i$$

и

$$\eta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \cos\frac{2\pi}{n} i = 0. \tag{11}$$

Несмотря на наличие сколь угодно высокого потенциального барьера V_0 значение $\eta = 0$, как и в случае совершенно свободного вращения. Различия в значениях η, характеризующих гибкость цепочки, определяются не барьерами, но различиями в значениях E_i энергий поворотных изомеров.

Рассмотрим конкретные случаи поворотной изомерии полимеров:

а) Полиэтилен, полиизобутилен, политетрафторэтилен и другие полимеры, содержащие группы с симметрией C_{2v} ($CH_2, C(CH_3)_2$, CF_2 и т. д.) могут иметь поворотные изомеры только такого типа, как в случае н-бутана (рис. 3). На рис. 4 изображены поворотные изомеры полиизобутилена. Правый и левый свернутые изомеры (d и l) энергетически эквивалентны. Следовательно, величина η выражается через одну энергетическую постоянную E — разность энергий свернутого и трансизомера (энергию последнего мы считаем равной нулю). Следовательно, $g_t = 1$,

$g_d = g_l = e^{-\frac{E}{kT}}$. Считая приближенно, что $\varphi_t = 0°$, $\varphi_d = 120°$, $\varphi_l = 240°$, находим

$$\eta = \frac{1 - e^{-\frac{E}{kT}}}{1 + 2e^{-\frac{E}{kT}}}. \tag{12}$$

Чем меньше E, тем ближе η к нулю — к случаю, аналогичному совершенно свободному вращению звеньев. Постоянная E может быть приближенно определена из опытов, относящихся к поведению низкомолекулярных веществ, а также путем теоретического расчета.

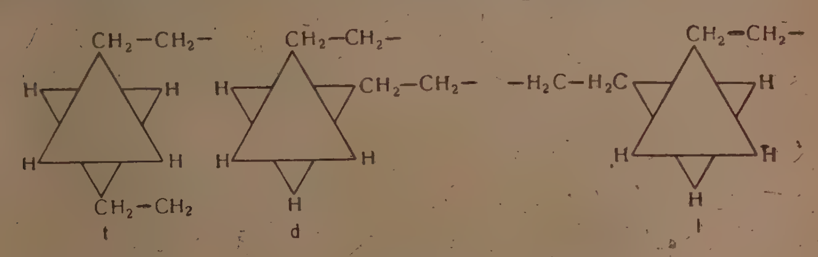


Рис. 3

Рис. 4

б) Полимеры, содержащие наряду с симметричными группами CR_2 и асимметричные вида CR_1R_2, регулярно чередующиеся с CR_2 — полистирол, поливинилхлорид, поливиниловый спирт, поливинилацетат, полиакриловая кислота и др., имеют три поворотных изомера (рис. 5) и, следовательно, характеризуются двумя постоянными E_2 и E_3 ($E_1 = 0$). В этом случае потенциальная функция нечетная, и выражение для средней квадратичной длины цепочки содержит наряду с η величину $\varepsilon = \overline{\sin\varphi}$ (ср. [10]).

Имеем, считая попрежнему $\varphi_1 = 0°$, $\varphi_2 = 120°$, $\varphi_3 = 240°$,

$$\eta = \frac{1 - \frac{1}{2} e^{-\frac{E_2}{kT}} - \frac{1}{2} e^{-\frac{E_3}{kT}}}{1 + e^{-\frac{E_2}{kT}} + e^{-\frac{E_3}{kT}}}, \tag{13}$$

$$\varepsilon = \frac{\sum_i g_i \sin\varphi_i}{\sum_i g_i} = \frac{\frac{\sqrt{3}}{2}\left(e^{-\frac{E_2}{kT}} - e^{-\frac{E_3}{kT}}\right)}{1 + e^{-\frac{E_2}{kT}} + e^{-\frac{E_3}{kT}}}. \tag{14}$$

в) Каучук, полибутадиен, полихлорпрен и др. имеют два рода поворотных изомеров. При поворотах вокруг С — С-связей, не соседних с двойной связью С — С, возможны изомеры такого же типа, как в случае полиэтилена и т. п. При поворотах вокруг С — С-связей, соседних с двойной связью С — С, возможна поворотная изомерия специфического типа, требующая специального рассмотрения.

Ф — фенильная группа

Полистирол

Рис. 5

Мезоформа

Чистый антипод

Рис. 6

г) Наибольшее число изомеров получается в цепочках, целиком построенных из асимметричных групп R_1R_2, например полимер 1,2-дихлорэтилена

$$\begin{array}{ccccccc} — CH & — & CH & — & CH — \\ | & & | & & | \\ Cl & & Cl & & Cl \end{array}$$

и некоторые белки. Здесь возможны звенья с привесками, расположенными по типу мезо-формы и по типу чистых оптических антиподов. В первом случае получаются два изомера, во втором — три (рис. 6). Потенциальная функция в первом случае четная, во втором нечетная.

До сих пор было принято связывать гибкость полимерной цепочки с величинами потенциальных барьеров, ограничивающих свободу вращения. Так, гибкость каучука объяснялась наличием в нем единичных связей, соседних с двойными. Как известно, барьер внутреннего вращения

вокруг таких связей понижен. В таблице приведены значения потенциальных барьеров для некоторых мономерных соединений.

Таблица

	V_0 кал/моль
Этан $H_3C—CH_3$	2750
Пропан $H_3C—CH_2—CH_3$	3400
Изобутан $H(CH_3)_2C—CH_3$	3870
Тетраметилметан $(CH_3)_3C—CH_3$	4700
1,1-Диметилэтилен $H_2C{=}C(CH_3)—CH_3$	1800

Объяснению гибкости цепочки малостью потенциальных барьеров противоречит, однако, гибкость цепочки полиизобутилена, барьеры в котором весьма велики, так как полиизобутилен сходен в отношении внутреннего вращения с тетраметилметаном (ср. таблицу). Мы видим, что в действительности гибкость цепочки — малость η — определяется малостью разностей энергий поворотных изомеров. Из рис. 4 очевидно, что эта разность в полиизобутилене должна быть малой: поворотные изомеры t и d, l имеют весьма сходное строение. Эти же соображения объясняют большую гибкость цепочки полифенилэтилена по сравнению с полистиролом — вращение вокруг связей C — C, примыкающих к бензольным кольцам, не сопровождается заметными изменениями энергии.

При растяжении цепочки под действием внешнего напряжения значения φ_i, E_i, а, следовательно, η и ε остаются неизменными: внешняя сила не меняет внутренней энергии полимерной цепочки, т. е. константы равновесия смеси поворотных изомеров. Однако при постоянных значениях g_i и φ_i цепочка может иметь различные конфигурации с различными значениями $\overline{r^2}$, в зависимости от последовательности поворотных изомеров в цепи. Например, цепочки

$$\ldots . dtl \ldots \text{ и } \ldots dtd \ldots$$

или

$$\ldots . ttdd \ldots . \text{ и } \ldots . tdtd \ldots .$$

энергетически эквивалентны, но имеют разную длину. При растяжении цепочки происходит перераспределение поворотных изомеров — переход от более вероятного их распределения к менее вероятному. Энергия смеси изомеров остается неизменной, но убывает энтропия. При постоянной энергии не может осуществиться растяжение цепочки до ее максимальной длины, так как максимальная длина получается при частой транс-конфигурации — все изомеры d и l должны переходить в t-изомеры. Если t-изомерам соответствует наименьшая энергия звеньев, то при растяжении цепочки до ее максимальной длины энергия должна выделяться — полимер должен нагреваться.

Все изложенное относится к полимерной цепочке в состоянии термодинамического равновесия — кинетические, релаксационные процессы должны, конечно, зависеть от потенциальных барьеров, которые приходится преодолевать звеньям при перераспределении поворотных изомеров. Наименьшие времена релаксации должны быть того же порядка, что и обратные величины скоростей внутреннего вращения в мономерах с барьерами порядка нескольких ккал/моль, т. е. 10^{-9} — 10^{-10} сек.

Поведение полимера в массе не может не отличаться от поведения

отдельной цепочки. Межмолекулярное взаимодействие существенным образом изменяет значения E_i и высоты барьеров. Нельзя судить о гибкости отдельной цепочки, исходя из свойств полимера в массе, в значительной мере определяемых, в частности, кристаллизацией (например, полиэтилен). Тем не менее нам представляется несомненным, что предлагаемая теория может при ее дальнейшем развитии оказаться полезной для решения ряда вопросов, относящихся к свойствам реальных полимеров.

Наличие поворотной изомерии в полимерах в принципе может быть установлено при помощи спектроскопического исследования. Относительные интенсивности линий в колебательных спектрах должны меняться с температурой при наличии поворотной изомерии.

В следующем приближении должно учесть крутильные колебания около положений равновесия поворотных изомеров. Припишем каждому из изомеров потенциальную энергию вида (1). При температуре T имеем

$$\overline{\cos\varphi} = \frac{\int\limits_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{V_0}{2kT}(1-\cos\varphi)}\cos\varphi\, d\varphi}{\int\limits_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{V_0}{2kT}(1-\cos\varphi)}\, d\varphi}. \qquad (15)$$

Вместо $\cos\varphi_i$ в этом случае фигурирует величина $\overline{\cos(\varphi_i+\varphi)}$, усредненная по крутильным колебаниям:

$$\overline{\cos(\varphi_i+\varphi)} = \frac{\int\limits_{-\pi}^{+\pi} e^{a_i\cos\varphi}\cos(\varphi_i+\varphi)\, d\varphi}{\int\limits_{-\pi}^{+\pi} e^{a_i\cos\varphi}\, d\varphi}, \qquad (16)$$

где

$$a_i = \frac{V_i}{2kT}$$

и при

$$a_i \gg 1$$

$$\overline{\cos(\varphi_i+\varphi)} \approx \cos\varphi_i\left(1-\frac{kT}{V_i}\right). \qquad (17)$$

Следовательно,

$$\eta = \frac{\sum\limits_{i-1}^{n} g_i\cos\varphi_i\left(1-\frac{kT}{V_i}\right)}{\sum\limits_{i=1}^{n} g_i}. \qquad (18)$$

В этом приближении величина η оказывается уже до некоторой степени зависящей от высоты и формы потенциального барьера. Зависимость эта, однако существенна лишь при достаточно высоких температурных или малых V_i.

В настоящей работе мы никак не учитываем зависимости внутренних вращений отдельных звеньев друг от друга, не учитываем стерических эффектов. Недавно Монтролл [11] попытался рассмотреть этот вопрос для случая плоской цепочки, пользуясь математическим аппаратом цепей Маркова. По непонятным причинам Монтролл, рассматривая квадратную сетку, предположил, что каждое звено цепочки повернуто по отношению к предыдущему вправо или влево на 90°. Уже для исключения попаданий в одну и ту же точку через четыре шага пришлось преодолеть очень большие математические трудности. Прямой метод, примененный Монтроллом, не может, очевидно, привести к успеху. Однако метод цепей Маркова [12, 13] может быть небесполезен в нашем случае для иллюстрации предлагаемых представлений, для более наглядного рассмотрения полимерной цепочки, как смеси поворотных изомеров.

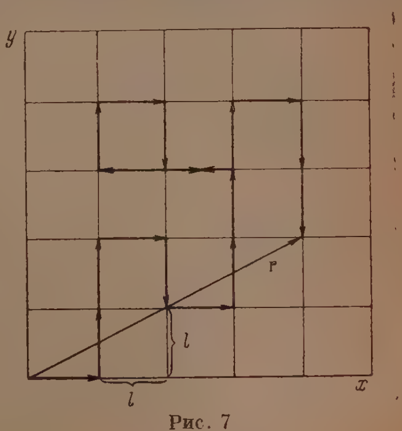


Рис. 7

Ограничимся для простоты плоской задачей. Валентный угол при этом, конечно, нельзя фиксировать. Расчет, подобный приведенному в работе [10], дает для $\overline{r^2}$ значение:

$$\overline{r^2} = l^2\left\{N\frac{1+\eta}{1-\eta} + 2\eta\frac{\eta^N-1}{(1-\eta)^2}\right\}. \tag{19}$$

Допустим, что полимер имеет лишь три «поворотных изомера»: транс- с $\varphi = 0$, правый с $\varphi = \frac{\pi}{2}$ и левый с $\varphi = \frac{3\pi}{2}$ причем их статистические веса равны, соответственно, $1-2g$, g и g. Тогда $\eta = 1-2g$, $\varepsilon = 0$ и

$$\overline{r^2} = l^2\left\{N\frac{1-g}{g} + (1-2g)\frac{(1-2g)^N-1}{2g^2}\right\}. \tag{20}$$

Покажем, что можно получить эту же формулу, считая с самого начала что возможны лишь повороты звеньев на $\varphi = 0, \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}$ с вероятностями $1-2g$, g и g.

Это — стохастическая задача «среднего пути» [14] на квадратной сетке с неодинаковыми вероятностями движения вперед и вправо или влево (рис. 7). Движение назад (цис-конфигурация) невозможно. Вероятность каждого шага зависит от предыдущего шага — мы имеем дело с цепью Маркова. Возможные значения координат x и y при каждом шаге равны, соответственно (рис. 7):

$$x(1) = l, \quad x(2) = -l, \quad x(3) = 0, \quad x(4) = 0;$$
$$y(1) = 0, \quad y(2) = 0, \quad y(3) = l, \quad y(4) = -l.$$

Считая, что «минус первый» шаг был сделан вдоль положительного направления оси x, имеем следующие вероятности «нулевого» шага

$$\mathbf{p}(0) = \{1-2g,\ 0,\ g,\ g\}. \tag{21}$$

Переходные вероятности образуют стохастическую матрицу Маркова

$$p_{mn}=\begin{pmatrix} 1-2g & 0 & g & g \\ 0 & 1-2g & g & g \\ g & g & 1-2g & 0 \\ g & g & 0 & 1-2g \end{pmatrix} \tag{22}$$

Здесь, например, p_{23} означает вероятность того, что последующий шаг соответствует значениям $x(2)$, $y(2)$, если предыдущий соответствовал $x(3)$, $y(3)$.

Матрица p_{mn} имеет главные значения

$$\lambda_1=1,\ \lambda_2=\lambda_3=1-2g,\ \lambda_4=1-4g,$$

которым отвечают правые и левые орты, согласно условиям

$$(p_{mn})\,\mathbf{r}_k=\lambda_k\mathbf{r}_k \quad \text{и} \quad \mathbf{s}_k\,(p_{mn})=\lambda_k\mathbf{s}_k. \tag{23}$$

Выбрав

$$\mathbf{s}_1=(1,\ 1,\ 1,\ 1)$$

находим

$$\mathbf{s}_2=\left(\frac{1}{\sqrt{2}},\ -\frac{1}{\sqrt{2}},\ 0,\ 0\right) \quad \mathbf{s}_3=\left(0,\ 0\ \frac{1}{\sqrt{2}}\ -\frac{1}{\sqrt{2}}\right), \tag{24}$$

$$\mathbf{s}_4=\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ -\frac{1}{2},\ -\frac{1}{2}\right)$$

и

$$\mathbf{r}_1=\begin{pmatrix} \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} \end{pmatrix},\ \mathbf{r}_2=\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},\ \mathbf{r}_3=\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix},\ \mathbf{r}_4=\begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{pmatrix}. \tag{25}$$

Орты нормированы так, чтобы

$$(\mathbf{s}_j,\ \mathbf{r}_k)=\delta_{jk}.$$

Вероятность любого шага в нашей задаче полностью определяется значениями $\mathbf{p}(0)$ и p_{mn}. Так, вероятность того, что при $(j+2)$-м шаге мы получим $x(m)$ и $y(m)$, равна

$$p_m(j+2)=\sum_{n=1}^{4}p_{mn}p_n(j+1)=\sum_{u=1}^{4}\left(\sum_{n=1}^{4}p_{mn}p_{nu}\right)p_n(j)=\ldots$$

$$\ldots=\sum_{u=1}^{4}\sum_{q=1}^{4}\cdots\sum_{n=1}^{4}p_{mq}p_{qt}\cdots p_{nu}p_u(0). \tag{26}$$

Вектор $\mathbf{p}(0)$ может быть разложен в ряд Фурье по ортам $\overline{r_j}$:

$$\mathbf{p}(0) = \sum_{j=1}^{4} c_j \mathbf{r}_j, \tag{27}$$

где

$$c_j = (\mathbf{s}_j, \mathbf{p}(0)). \tag{28}$$

Очевидно, что

$$c_1 = 1.$$

Находим

$$c_2 = \frac{1-2g}{\sqrt{2}}, \quad c_3 = 0, \quad c_4 = \frac{1-4g}{2}.$$

Следовательно,

$$\mathbf{p}(0) = \mathbf{r}_1 + \sum_{j=2}^{4} c_j \mathbf{r}_j = \mathbf{r}_1 + \frac{1-2g}{\sqrt{2}} \mathbf{r}_2 + \frac{1-4g}{2} \mathbf{r}_4. \tag{27a}$$

С другой стороны, имеем

$$(p_{mn})^k \mathbf{r}_j = \lambda_j^k \mathbf{r}_j,$$

откуда

$$\mathbf{p}(k) = (p_{mn})^k \mathbf{p}(0) = (p_{mn})^k \mathbf{r}_1 + \sum_{j=2}^{4} c_j (p_{mn})^k \mathbf{r}_j = \mathbf{r}_1 + \sum_{j=2}^{4} c_j \lambda_j^k \mathbf{r}_j. \tag{29}$$

Обозначив составляющие $\mathbf{r}_j$ посредством r_{jm}, находим, что вероятность найти при k-м шаге значения $x(m)$, $y(m)$ равна

$$\text{Вер}_{\varkappa}(x(m), y(m)) = r_{1m} + \sum_{j=2}^{4} c_j \lambda_j^k r_{jm}. \tag{30}$$

Среднее значение любой функции f_k от $x(m)$, $y(m)$ равно

$$\overline{f}_k = \sum_{m=1}^{4} f_k(x(m), y(m)) \, \text{Вер}_{\varkappa}(x(m), y(m)) = (\mathbf{f}_k, \mathbf{r}_1) + \sum_{j=2}^{4} c_j \lambda_j^k (\mathbf{f}_k, \mathbf{r}_j), \tag{31}$$

$\mathbf{f}_k$ — вектор с составляющими $f_k(x(m), y(m))$.

Мы ищем величину

$$\overline{r^2} = \overline{\left\{\sum_{k=0}^{N-1} x_k\right\}^2} + \overline{\left\{\sum_{k=0}^{N-1} y_k\right\}^2} = \sum_{k=0}^{N-1} \overline{\{x_k^2 + y_k^2\}} + 2 \sum_{k=0}^{N-2} \sum_{j=k+1}^{N-1} \overline{(x_k x_j + y_k y_j)}. \tag{32}$$

Имеем, согласно изложенному,

$$\overline{x_k^2} = (\vec{x_k^2} \mathbf{r}_1) + \sum_{j=2}^{4} c_j \lambda_j^k (\vec{x_k^2}, \mathbf{r}_j) =$$

$$= \sum_{i=1}^{4} x_k^2(i) \, r_{1i} + \sum_{j=2}^{4} c_j \lambda_j^k \sum_{i=1}^{4} x_k^2(i) \, r_{ji} = \frac{l^2}{2} \{1 + (1-4g)^{k+1}\}. \tag{33}$$

Аналогичным образом находим

$$\overline{y_k^2} = \frac{l^2}{2}\{1 - (1 - 4g)^{k+1}\}. \tag{34}$$

Имеем далее

$$\overline{x_k x_s} = \sum_{m,t=1}^{4}\left\{r_{1m} + \sum_{u=2}^{4} c_u r_{um}\lambda_u^k\right\} x(m)\, x(t)\left\{r_{1t} + \sum_{j=2}^{4} s_{jm} r_{jt}\lambda_j^{s-k}\right\}$$

и, так как $(\mathbf{x}, \mathbf{r}_1) = 0$,

$$\overline{x_k x_s} = \sum_{m=1}^{4}\left\{r_{1m} + \sum_{u=2}^{4} c_u r_{um}\lambda_u^k\right\} x(m) \sum_{j=2}^{4} s_{jm}(\mathbf{x}, \mathbf{r}_j)\,\lambda_j^{s-k} \tag{35}$$

Подставляя $x(m)$, r_{um}, λ_u, c_u, s_{jm}, находим

$$\overline{x_k x_s} = \frac{1}{2} l^2 (1 - 2g)^{s-k}\{1 + (1 - 4g)^k\}. \tag{36}$$

Аналогичным образом находим

$$\overline{y_k y_s} = \frac{1}{2} l^2 (1 - 2g)^{s-k}\{1 - (1 - 4g)^k\} \tag{37}$$

и получаем

$$\overline{r^2} = Nl^2 + 2l^2 \sum_{k=0}^{N-2}\sum_{s=k+1}^{N-1}(1 - 2g)^{s-k} = l^2\left\{N\frac{1-g}{g} + (1 - 2g)\frac{(1-2g)^N - 1}{2g^2}\right\},$$

т. е. формулу (20). Метод цепей Маркова в данном случае адэкватен обычному.

Легко показать, что максимальная длина цепочки при неизменных вероятностях поворотных изомеров равна

$$r^2_{\max} = N^2 l^2 (1 - 2g + 2g^2) = N^2 l^2 \frac{1 - \eta^2}{2}, \tag{38}$$

в то время как длина «транс-цепочки» дается выражением

$$r^2_{\max} = N^2 l^2. \tag{39}$$

Максимальное удлинение при постоянной энергии равно

$$\frac{N^2 l^2 \frac{1 + \eta^2}{2}}{N l^2 \frac{1 + \eta}{1 - \eta}} = N\frac{1 + \eta^2}{2}\cdot\frac{1 - \eta}{1 + \eta}. \tag{40}$$

Выводы

Предложена «поворотно-изомерная» теория линейных полимеров, согласно которой полимерная цепочка представляет собой равновесную смесь поворотных изомеров.

Академия Наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений
Ленинград

Поступила
14. V. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kuhn, Koll. Zs., 68, 2, 1934.
2. С. Е. Бреслер и Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 9, 1094, 1939.
3. W. Taylor, Journ. Chem. Phys. 16, 257, 1948.
4. М. В. Волькенштейн, Усп. химии, 13, 234, 1944.
5. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 2, гл. 28, Гостехиздат, 1949.
6. М. В. Волькенштейн, ДАН, 49, 111, 1945.
7. М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, сер. физич., 14, 466, 1950.
8. М. В. Волькенштейн, ДАН, 78, 879, 1951.
9. E. Lassettre a. L. Dean, Journ. Chem. Phys., 17, 317, 1949.
10. М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын, ДАН, 78, 657, 1951; Журн. физ. химии, 26, 1061, 1952.
11. E. Montroll, Journ. Chem., Phys., 18, 754, 1950.
12. В. И. Романовский, Дискретные цепи Маркова, Гостехиздат, 1949.
13. Г. П. Боев, Теория вероятностей, Гостехиздат, 1950.
14. С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, ГИИЛ, 1947.

РЕАКЦИИ АТОМОВ КИСЛОРОДА С МУРАВЬИНЫМ И УКСУСНЫМ АЛЬДЕГИДАМИ

Л. И. Авраменко и Р. В. Лоренцо

Рассмотрение работ, связанных с изучением механизма реакций окисления и горения газов [1—5], показывает, что большинство исследователей не считается с наличием атомов кислорода в реакциях медленного окисления.

В нормальных пламенах, в отличие от реакций медленного окисления и холодных пламен, допускается наличие кислорода, поскольку это доказано опытом [6, 7].

Основным теоретическим соображением против какого-либо значения атомов кислорода в окислительных реакциях является соображение Льюиса и Эльбе [8]. Льюис и Эльбе, возражая Норишу [9] против схемы окисления метана с участием атома кислорода и двухвалентного радикала CH_2, считают, что хотя атомы кислорода и могут рождаться в реакции:

$$CH_2 + O_2 = CH_2O + O,$$

но рождение радикалов CH_2 они считают маловероятным.

В качестве возражения против высказанной выше точки зрения можно указать на возможность рождения двухвалентного радикала другими путями, например путем распада одновалентного радикала на двухвалентный и одновалентный радикалы.

Точку зрения Льюиса и Эльбе поддерживают также В. В. Воеводский и В. Н. Кондратьев [10], обосновывая отсутствие атомов кислорода в реакциях медленного окисления необходимостью большой энергии активации для процесса, приводящего к образованию атомов кислорода.

Имеющиеся теоретические соображния против какой-либо роли атомов кислорода в медленном окислении не являются бесспорными.

Что касается экспериментального обоснования отсутствия роли атомного кислорода в медленном окислении, то в литературе по этому поводу ничего не опубликовано. Из работ Хартека и Копша [11], а также Гейба [12—14] можно сделать выводы о том, что атомный кислород легко вступает в реакцию с различными классами органических соединений, давая пламена, спектры которых тождественны спектрам обычных пламен, и что при этом получаются такие же продукты реакции, какие получаются в обычных пламенах.

Нам удалось показать, что если понизить концентрацию атомов кислорода, то возникновение пламени становится необязательным. Оказывается, что реакция атомов кислорода имеет место без возникновения пламени. В результате такой беспламенной реакции окисления углеводородов в продуктах реакции, кроме CO, CO_2 и H_2O, обнаруживаются спирты, альдегиды, перекиси и другие промежуточные продукты окисления углеводородов.

Нам удавалось изменением давления кислорода в струе переводить беспламенную реакцию в пламя, и обратно.

Таким образом, правдоподобные теоретические соображения Льюиса и Эльбе [8] остаются чисто умозрительными и, как нам кажется, экспериментально мало обоснованными.

Настоящая работа имела целью накопление опытных данных по реакциям атомного кислорода, на основании которых можно было бы наиболее полно судить о механизме реакций с участием атомов кислорода, а также о возможной роли атомов кислорода в механизме реакций окисления и горения. Конкретными задачами работы было выяснение того, действительно ли всегда получаются пламена при реакции атомного кислорода с углеводородами, какие элементарные реакции имеют место при этом, какую роль относительно друг друга играют эти реакции в общем процессе и какие продукты реакции получаются при той или иной элементарной реакции.

Решению всех этих вопросов в значительной мере способствовал новый метод получения атомного кислорода, предложенный Авраменко [15]. Этот метод заключается в получении атомного кислорода из высоковольтного разряда в парах воды.

Казалось бы, что для изучения реакций атомов кислорода достаточно использовать только разряд в O_2, тем более что в разряде в H_2O имеются кроме атомов O

еще атомы H и свободный гидроксил. Что касается OH, то его концентрация в 10 раз меньше, чем концентрации атомов кислорода и водорода, и поэтому его действием можно пренебречь.

Что касается атомов H, то, конечно, с их действием нужно считаться, что мы и делаем, изучая соответствующие реакции с атомами H. Однако, используя разряд в H_2O, мы получаем некоторые преимущества. Мы нашли, что в разряде в H_2O почти отсутствуют молекулы O_2. И когда мы, ведя реакцию в H_2O, добавляем в зону реакции O_2, то те продукты, которые требуют для своего образования O_2, реагируют на эти добавки. Таким образом, мы имеем возможность выяснить вопрос о том, участвуют в образовании того или иного продукта молекулы O_2 или нет. Конечно, используя только разряд в O_2, мы этого не могли бы сделать.

Сравнивая результаты реакции горючего с газами из разряда в парах воды (H, O и OH), с результатами реакции горючего с атомным кислородом из разряда в чистом молекулярном кислороде, мы имеем возможность более детально выяснить вопрос об ответственности определенных элементарных реакций за тот или иной продукт реакции.

Альдегиды являются промежуточными продуктами реакций окисления углеводородов, поэтому представляло интерес начать исследования с реакций атомного кислорода с альдегидами.

Методика наших опытов заключалась в следующем.

В струю атомов кислорода, вытягиваемую из зоны высоковольтного разряда в парах воды (или в молекулярном кислороде) при общем давлении в 3—4 мм рт. ст., парциальном давлении атомов кислорода, приблизительно в 0, 1 мм рт. ст. и температуре в 130° C примешивались альдегиды в количествах от 0,01 до 0,1 мм рт. ст. Конденсирующиеся в жидком воздухе продукты реакции и исходные альдегиды улавливались в съемной ловушке, охлаждаемой жидким воздухом, и подвергались качественному и количественному анализу. Окись углерода определялась при помощи окисления на гопкалите, помещенном на пути струи после первой ловушки с последующим вымораживанием CO_2.

Скорости реакции исходных веществ определялись измерением количества прореагировавшего вещества во всем сосуде за 1 сек.

Скорости образования продуктов реакции определялись по числу молекул, уловленных в ловушке за 1 секунду.

Реакция с муравьиным альдегидом

В качестве углеродсодержащих продуктов реакции муравьиного альдегида обнаружены только CO и CO_2. Ни кислоты, ни органической перекиси обнаружено не было. Анализ на H_2O и H_2 не проводился. В табл. 1 приведены результаты измерений, полученных с атомным кислородом из разряда в парах воды. Следует подчеркнуть, что опыты велись в условиях, при которых пламени при реакции O + HCHO не получается ни с кислородом из воды, ни с кислородом из молекулярного кислорода.

Таблица 1

Давление p, мм	Температура, T° C	Скорость струи W, см/сек	Концентрация формальдегида (HCHO)·10^{-14}	Пропущено газа в пересчете на см³	Скорость реакции формальдегида $-\frac{d(HCHO)}{dt}\cdot10^{-17}$	% превращения	Скорость образования CO $\frac{d(CO)}{dt}\cdot10^{-17}$	Скорость образования CO_2 $\frac{d(CO_2)}{dt}\cdot10^{-17}$	Добавка O_2 в зону реакции
3,2	130	1080	10,7	15	18	88	17,1	0,9	—
3,2	127	850	5,9	18,5	8,7	97,5	6,9	1,8	—
3,2	130	820	6,56	18,9	9,3	98	7,65	1,67	—
3,2	127	833	2,64	18,3	3,88	99,5	2,41	1,47	—
3,2	127	928	1,32	14,4	2,16	100	0,96	1,2	—
3,2	127	880	8,64	19,3	12,7	94,5	11,3	1,54	—
3,2	127	800	31,2	29,3	20,4	46,3	19,5	0,83	—
3,2	131	810	10,9	22,8	14,12	91	12,3	1,82	—
3,2	215	1070	9,1	20,6	14,21	83	13,8	0,415	—
5,2	134	630	14,3	20,5	13,95	88	12,66	1,29	0,2

Применяя атомный кислород, полученный из разряда в молекулярном O_2, мы пытались обнаружить при беспламенной реакции гидроксил по спектру поглощения. Заметного поглощения гидроксила обнаружить не удалось.

Из этого, однако, нельзя делать вывод об отсутствии процесса:

$$O + HCHO \begin{cases} \nearrow OH + CO + H \\ \searrow OH + HCO \end{cases} \qquad (1)$$

Спектроскопические данные [16] позволяют произвести приближенный расчет ожидаемой концентрации гидроксила. Если допустить, что процесс (1) является главным процессом, доставляющим CO, то ожидаемую концентрацию гидроксила можно вычислить из уравнения:

$$\frac{d\,[OH]}{dt} = k_1\,[HCHO]\,[O] - k_{(HCHO)}\,[HCHO]\,[OH] - k_{OH}\,[OH] - k\,[OH]^2\,M = 0. \qquad (a)$$

Это уравнение выражает постоянство концентрации OH в каждом элементе объема сосуда в установившейся струе. Величина k_1 [HCHO][O] есть скорость образования гидроксила, равная скорости расхода формальдегида от реакции с атомами кислорода. Суммарная величина скорости реакции формальдегида во всем сосуде находится из опыта. Эта суммарная скорость состоит из скоростей реакции формальдегида с атомным кислородом и гидроксилом.

Обозначая суммарную скорость в единице объема через q, получим

$$q = k_1\,(HCHO)\,(O) + K_{HCHO}\,(HCHO)\,(OH). \qquad (б)$$

Из уравнений (а) и (б) получим:

$$q = 2K_{HCHO}\,(HCHO)\,(OH) + K_{OH}\,(OH) + K\,(OH)^2\,M. \qquad (в)$$

Интегрируя равенство (в) по всей длине сосуда, получим:

$$\int_0^l q\cdot dl = [2K_{HCHO}\,(\overline{HCHO}) + K_{OH} + K\,(\overline{OH})\,M] \int_0^l (OH)\,dl$$

или

$$\int_0^l (OH)\,dl = \frac{\int q\cdot dl}{2K_{HCHO}\,(\overline{HCHO}) + K_{OH} + K\,(\overline{OH})\,M}$$

Величина $\int_0^l q dl$ измеряется на опыте и представляет собой суммарную скорость реакции во всем объеме сосуда, деленную на площадь поперечного сечения.

Величина $\int_0^l (OH)\,dl$ представляет собой концентрацию гидроксила, суммированную по всей длине сосуда. Константа скорости реакции гидроксила с формальдегидом известна [16] (k_{OH} — константа скорости рекомбинации гидроксила на стенке также известна [15].

Величина $K[OH]^2 M$ есть скорость рекомбинации гидроксила в объеме. Константа рекомбинации K определена М. С. Зискиным и В. Н. Кондратьевым [17]. Вычисленная таким путем ожидаемая концентрация и суммированная по всему сосуду оказалась равной 10^{15} молекул. Минимальная концентрация, поддающаяся измерению нашим методом, составляет $6\cdot 10^{13}$. Следовательно, процесс (1) может дать не более 0,1 всего наблюдаемого превращения формальдегида и поэтому не может являться основным процессом при данных условиях опыта.

Другим возможным процессом, приводящим к образованию CO, который является, повидимому, основным процессом в беспламенной реакции, следует признать процесс:

$$HCHO + O = CO + H_2O. \qquad (2)$$

Это заключение находится в противоречии с заключением Гейба [13]. На основании факта, что реакция $HCHO + O$ дает пламя с излучением гидроксила и что при этом получается в конечных продуктах 40% CO, 20% CO_2 и 40% H_2, Гейб [12] предложил механизм:

$$O + HCHO = OH + HCO,$$

$$HCO = H + CO,$$

$$H + O_2 + CO = CO_2 + OH,$$

$$H + HCHO = H_2 + HCO \text{ и т. д.}$$

В этом механизме Гейб отдает предпочтение первичному процессу

$$O + HCHO = OH + HCO \qquad (1)$$

перед возможным первичным процессом

$$O + HCHO = CO + H_2O, \qquad (2)$$

хотя выигрыш энергии у процесса (2) больше, чем у процесса (1). Кроме того, против механизма Гейба говорят результаты наших опытов с введением добавок O_2 в зону реакции, в которой применялся O из воды. Оказалось, что такие добавки не влияют на выход CO_2. Это указывает на то, что образование CO_2 происходит без участия O_2.

В строке 9 табл. 1 приведены результаты опыта при температуре 215° С. Из этого опыта видно, что скорость реакции с повышением температуры не увеличилась, а, наоборот, несколько уменьшилась. Это будет понятно, если иметь в виду, что в условиях наших опытов имеют место два конкурирующих между собой процесса, влияющих на температурный ход реакции. Первый процесс — это увеличение константы скорости реакции с ростом температуры, обусловленное наличием энергии активации процесса (2). Второй процесс — это уменьшение концентрации атомов кислорода с ростом температуры, обусловленное ростом скорости рекомбинации на стенке, идущей с энергией активации в 5000 кал [15]. В наших условиях не весь атомный кислород рекомбинирует на стенке, часть его гибнет в объеме в результате тройных столкновений, а поэтому эффективный температурный ход гибели атомов будет соответствовать энергии активации, меньшей чем 5000 кал. Если же в наших опытах скорость реакции с ростом температуры уменьшилась, то можно сказать, что энергия активации процесса (2) безусловно меньше 5000 кал.

Из того факта, что при температурах от 100 до 200° С процесс (2) значительно преобладает над процессом (1), вытекает заключение о малой вероятности реакции атомного кислорода, в которой используется только одна свободная валентность, а не обе сразу. Но если это имеет место в случае наиболее реакционноспособной молекулы формальдегида, то это тем более должно иметь место в случае других более устойчивых молекул.

Возможно, что с повышением температуры до температуры воспламенения горючих газов (400—500°) процессы с использованием одной валентности атомного кислорода начинают идти с бо̀льшими скоростями, чем процессы с использованием обеих свободных валентностей. Это находит свое объяснение в том, что энергия активации первого процесса больше, чем второго.

Реакция с уксусным альдегидом

Так же как с муравьиным альдегидом, опыты велись в условиях, когда пламени при реакции $O + CH_3CHO$ не получается ни с кислородом из воды, ни с кислородом из молекулярного кислорода.

В качестве продуктов реакции ацетальдегида с газами из разряда в парах воды (H, O, OH) обнаружены метан, муравьиный альдегид, этилен, органическая гидроперекись, CO, CO_2 и уксусная кислота. Анализ кислот

показал 95% уксусной и 5% муравьиной кислоты. Число атомов у углерода, уловленных после реакции, меньше числа атомов, имевшихся до реакции, благодаря тому что образующийся метан не улавливается.

В качестве продуктов реакции ацетальдегида с газами из разряда в молекулярном кислороде обнаружены: формальдегид, CO, CO_2, органическая гидроперекись и уксусная кислота. В этом случае ни метана, ни этилена не обнаруживается. Количество атомов углерода, уловленных после реакции, совпадает с количеством атомов углерода, имевшихся до реакции. Результаты опытов для главных продуктов, кроме метана, помещены в табл. 2. Опыты велись при температуре 100° C и давлении 4,2 мм рт. ст.

В каждом опыте (табл. 2) пропускалось 10^{21} молекул альдегида. Проценты превращения вычислены по отношению к пропущенному альдегиду. Наличие в продуктах реакции уксусной кислоты свидетельствует о наличии процесса внедрения атомов кислорода в молекулу уксусного альдегида между C и H, т. е. процесса:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + O = CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} \quad (3)$$

Возникновение в этом случае формальдегида CO и CO_2, возможно, свидетельствует о наличии разрыва молекулы уксусного альдегида по линии связи C — C, т. е., например, процесса:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + O \begin{matrix}\nearrow CO_2 + CH_3 + H \\ \text{или} \\ \searrow HCO + HCHO + H\end{matrix} \quad (4)$$

Наличие метана в больших количествах в случае реакции ацетальдегида с газами (O, H и OH) и практически полное его отсутствие в случае реакции с газами (O и O_2) истолковано нами следующим образом.

Метан может получиться либо в результате реакции

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + H = CH_4 + HCO, \quad (5)$$

либо он получается в результате реакции радикала CH_3.

Таблица 2

Скорость струи W, см/сек	Концентрация уксусн. альдегида $(CH_3CHO)\cdot10^{-15}$	Скорость образования CO $\frac{d(CO)}{dt}\cdot10^{-16}$	% превращения в CO	Скорость образования CO_2 $\frac{d(CO_2)}{dt}\cdot10^{-16}$	% превращения в CO_2	Скорость образования кислот $\frac{d(CH_3COOH)}{dt}\cdot10^{-16}$	% превращения в кислоту
265	1,18	13,5	13	—	—	2,5	2,4
260	1,35	12,5	23,5	—	—	2,8	3,75
256	0,93	20,2	39,7	10,7	21,3	2,8	5,55
243	3,0	26,5	17,1	21	13,1	6,6	4,1
312	0,66	16,1	37,5	9,7	22,7	2,57	6
282	2,64	28,7	18,5	16,5	10,7	6,8	4,4
250	2,92	31,6	20,2	20,3	12,9	5,6	3,6
254	1,93	23,3	22,9	13	12,8	5,1	5,0
285	2,1	27	21,4	11,7	9,2	—	—
295	1,21	14,6	19,2	9,7	12,7	4,2	5,6
236	2,14	—	—	13,7	12,9	4,3	4,0
233	1,8	—	—	12	13,4	—	—
249	1,57	—	—	11,7	14,1	4,3	5,2
249	1,26	—	—	10,4	15,6	3,4	5,1
250	1,25	—	—	10,0	15,0	—	—

Решение вопроса дают опыты с добавками O_2 в зону реакции. Если метан получается только первым путем, то добавки O_2 не должны сказываться на его выходе. Если реакция идет только по второму пути, то

добавки O_2 должны полностью ликвидировать выход метана при условии, что скорость реакции $CH_3 + O_2$ больше скорости реакции $CH_3 + CH_3CHO$. Если бы осуществлялось условие, обратное этому, то мы получали бы метан при реакции ацетальдегида с газами из разряда в O_2.

Из опытов видно, что метан получается главным образом в результате реакции (5), но частично также и в результате реакции $CH_3 + CH_3CHO$, так как добавка O_2 только частично уменьшает выход метана.

Наличие в продуктах реакции небольших количеств этилена свидетельствует о наличии в зоне реакции радикала CH_2. Если появление радикала CH_3 легко объяснимо, то этого нельзя сказать относительно радикала CH_2. Что касается муравьиной кислоты, то она может получаться только в результате реакции ацетальдегида с гидроксилом.

Появление гидроперекиси в продуктах реакции ацетальдегида как с газами из разряда в парах воды (H, O, OH), так и с газами из разряда в O_2 (O и O_2) может быть объяснено либо элементарными реакциями:

$$CH_3 + O_2 = CH_3OO. \quad CH_3OO + CH_3CHO = CH_3OOH + R,$$

либо

$$CH_3O + OH = CH_3OOH.$$

В заключение выражаем свою искреннюю благодарность члену-корр. АН СССР В. Н. Кондратьеву за ценную дискуссию.

Выводы

Полученные результаты позволяют сделать некоторые общие выводы о свойствах атомного кислорода. Эти свойства проявляются в реакциях:

1) внедрения атомов O по связи C — H;
2) разрыва атомом O связи C — C;
3) отрыва в один акт двух атомов H с образованием H_2O.

Это третье свойство наблюдено только на примере формальдегида, поэтому требуется проверка на других веществах.

Кроме того, оказывается что при температурах от 80 до 200° C вероятности различных типов реакций можно расположить в ряд

$$\beta_H < \beta_{2H} < \beta_{CH} < \beta_{CC},$$

где β_H — вероятность отрыва одного атома H;
β_{2H} — вероятность отрыва двух атомов H;
β_{CH} — вероятнесть внедрения атома O по связи CH;
β_{CC} — вероятность разрыва связи C—C.

Все это свидетельствует о стремлении атомного кислорода преимущественно использовать свои обе свободные валентности.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
16. V. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, А. А. Добринская и В. И. Гнюбкин, Механизм образования холодного пламени бутана, В. Х. О. им. Менделеева, 2940.
2. Б. Льюис и Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в смесях, ГИИЛ, 1948.
3. A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., 152, 354, 1935.
4. A. D. Walsh, Trans. Farad. Soc., 42, 269, 1946.
5. C. E. Gullis a. C. H. Hinshelwood, Disc. of the Farad. Soc. 2, 111, 117, 1947.
6. A. Gaydon, Trans. Farad. Soc., 52, 292, 1946.
7. А. Гейдон, Спектроскопия и теория горения, ГИИЛ, 1950, IX.
8. G. Elbe, A. B. Lewis, Chem. Rev., 21, 319, 1937.
9. R. Norrich, Proc. Roy. Soc., 150, 36, 1935.
10. В. В. Воеводский, и В. Н. Кондратьев, Усп. химии, 19, 675, 1950.
11. P. Harteck u. K. U. Kopsch, Z. Phus. Chem. (B), 12, 327, 1931.
12. K. H. Geib, Ergeb. exakt. Naturwiss., 15, 44, 1936.
13. K. H. Gdib, Z. Elektrochem, 47, 761, 1941.
14. K. H. Geib, a. W. M. Vaidya, Proc. Roy. Soc., A. 178, 351, 1941.
15. Л. И. Авраменко, Журн. физ. химии, 23, 790, 1949.
16. Л. И. Авраменко и Р. В. Лоренцо; ДАН, 69, 205, 1949.
17. М. С. Зискин и В. Н. Кондратьев, ЖЭТФ, 6, 1083, 1936.

АБСОРБЦИЯ ГАЗОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

III. О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ АБСОРБЦИИ

А. Н. Терновская и А. П. Белопольский

В предыдущих сообщениях [1, 2] было показано, что уменьшение скорости абсорбции сернистого газа водой в присутствии поверхностно-активных веществ («понижающий эффект») связано с образованием на поверхности жидкости плотного мономолекулярного слоя этих веществ, изменяющего гидродинамические условия переноса абсорбируемого газа в слое текущей жидкости.

Изменение гидродинамических условий может вызываться изменением характера распределения скоростей внутри слоя текущей жидкости, что не может не влиять на коэффициент абсорбции. Наблюдаемый же визуально характер движения жидкости (при введении поверхностно-активных веществ) может быть объяснен изменением условий преломления света при изменении характера распределения скоростей.

Кроме того, причиной изменения скорости абсорбции может быть гашение волн пленкой поверхностно-активных веществ [3—5]. Вследствие возникновения на поверхности жидкости капиллярных волн истинная поверхность жидкости отличается от геометрической. Однако В. Г. Левич [6] указывает, что эффект увеличения поверхности вследствие капиллярности очень мал и поверхность жидкости, в первом приближении, можно считать зеркально гладкой.

Замеченный же нами внешний эффект «успокоения» поверхности текущей жидкости в присутствии поверхностно-активных веществ как раз может являться следствием указанного «гасящего» действия.

Наблюдая движение жидкости в трубке при различных скоростях газа и плотностях орошения, можно заметить, что при отсутствии поверхностно-активных веществ увеличение скорости жидкости сопровождается увеличением волнообразования и вибрирования стекающего слоя. При введении же ничтожного количества добавки происходит указанный «эффект сглаживания» поверхности, причем новый характер движения жидкости остается, визуально, уже неизменным при любой скорости течения. Изменение скорости газа (в пределах от 600 до 2100 мл/мин) не изменяет характера движения стекающей пленки жидкости. Отсюда можно сделать предположение, что изменение скорости газа не отражается на «понижающем эффекте», между тем как изменение скорости жидкости, очевидно, изменит этот эффект.

Для подтверждения нашего предположения об изменении гидродинамических условий в пленке текущей жидкости был поставлен ряд опытов по абсорбции сернистого газа водой при различных скоростях газа и жидкости как в присутствии поверхностно-активных веществ, так и без них.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ*

Влияние скорости газа на «понижающий эффект»

Условия опытов: скорость орошения — 50 мл/мин, давление в колонке 760 мм рт. ст. Опыты проводились с водой и 0,1%-ным раствором поверхностно-активного вещества (мерзолята) при следующих скоростях газа: 600, 730, 1070, 1250, 1800 и 2100 мл/мин при температуре 20 и 40°.

Результаты опытов приведены в табл. 1, данные таблицы являются средним арифметическим из 3—4 параллельных опытов при каждой скорости газа.

Как видно из таблицы, повышение скорости газа сопровождается увеличением скорости абсорбции в равной степени как водой, так и 0,1%-ным раствором мерзолята, т. е. «понижающий эффект» остается неизменным. Значение его при различных скоростях газа колеблется около 24,5% при 20° и около 27,5% при 40°.

Зависимость скорости абсорбции от скорости газа можно представить в общем виде следующей формулой:

$$N = k \cdot v^n,$$

где k — коэффициент пропорциональности, n — некоторая постоянная.

Графическое определение n показывает, что и для воды, и для раствора мерзолята $n = 0{,}115$. Такая малая величина n по сравнению с единицей говорит о том, что опыты проводились при контролирующем влиянии жидкостной диффузионной пленки.

Таблица 1

Влияние скорости газа на абсорбцию SO_2 водой и 0,1% раствором мерзолята

Скорость газа в мл/мин	Скорость абсорбции в г/см² мин				Понижающий эффект в %	
	Вода		0,1% раствор мерзолята			
	20°	40°	20°	40°	20°	40°
600	0,0250	0,0184	0,0201	0,0135	19,5	26,5
730	0,0259	0,0185	0,0199	0,0136	23,0	26
1070	0,0271	0,0191	0,0205	0,0133	24,5	30
1250	0,0283	0,0189	0,0216	0,0136	23,5	27,5
1800	0,0295	0,0190	0,0217	0,0140	26,3	26
2100	0,0290	0,0193	0,0217	0,0142	25	26,1

Таким образом, результаты опытов подтвердили предположение о том, что изменение скорости газа не должно отразиться на величине «понижающего эффекта».

Повышение температуры от 20 до 40°, повидимому, мало изменяет гидродинамические условия абсорбции и потому мало сказывается на величине «понижающего эффекта».

Влияние скорости жидкости на «понижающий эффект»

Условия опытов: скорость газа 1800 мл/мин, давление в колонке 760 мм рт. ст. Опыты проводились с водой и 0,1%-ным раствором мерзолята при следующих скоростях орошения: 50, 70, 90, 110 и 130 мл/мин при 20 и 40°.

* Методика проведения опытов и схема установки изложены в первом сообщении [1].

Для характеристики движения жидкости при различных плотностях орошения нами были произведены соответствующие расчеты толщины пленки стекающей жидкости, средней линейной скорости $\bar{u}$ и числа Рейнольдса Re для жидкости, значения которых наряду с результатами этой серии опытов помещены в табл. 2; в таблице даны средние значения из 2—3 параллельных опытов.

Таблица 2

Влияние скорости жидкости на «понижающий эффект»

Плотность орошения в мл/мин	Линейная скорость жидкости в см/сек	Толщина слоя стекающей жидкости в см	Число Рейнольдса	Температура в °С	Скорость абсорбции в г/см² мин		Понижающий эффект в %
					вода	0,1% раствор мерзолята	
50	10,5	0,018	74,5	20 40	0,0295 0,0190	0,0217 0,0140	25 26
70	13,1	0,02	102	20 40	0,0339 0,0235	0,0236 0,0160	30 32
90	15,5	0,022	131	20 40	0,0386 0,0253	0,0251 0,0163	36 33,5
110	17,7	0,023	156	20 40	0,0404 0,0280	0,0251 0,0180	38 35,5
130	19,8	0,025	190	20 40	0,0411 0,0294	0,0253 0,0186	38,3 36,7

Из табл. 2 видно, что с увеличением плотности орошения скорость абсорбции сернистого газа водой растет сильнее, чем скорость абсорбции его раствором мерзолята. Вследствие этого, по мере увеличения скорости жидкости, растет величина «понижающего эффекта».

Повышение температуры от 20 до 40° также мало сказывается на зависимости «понижающего эффекта» от скорости орошения.

Влияние гидродинамических условий на «понижающий эффект»

Все предыдущие опыты по изучению влияния концентрации добавок поверхностно-активных веществ на скорость абсорбции [1, 2] были проведены лишь при одном значении скорости газа и жидкости, а именно 1800 мл/мин газа и 50 мл/мин жидкости.

Для установления механизма действия поверхностно-активных веществ важно было изучить их влияние на скорость абсорбции в различных гидродинамических условиях. С этой целью были проведены две серии опытов уже при иных значениях скоростей газа и жидкости, в которых исследовалось влияние концентрации мерзолята и некаля на скорость абсорбции сернистого газа водой.

Условия опытов:

I серия: скорость газа 1800 мл/мин; скорость орошения 130 мл/мин; давление в колонке 760 мм рт. ст., температура 20°.

II серия: скорость газа 600 мл/мин; скорость орошения 50 мл/мин; давление в колонке 760 мм рт. ст.; температура 20°.

Результаты опытов I серии помещены в табл. 3, II серии в табл. 4.

В столбце 8 обеих таблиц даны, для сравнения, значения понижающего эффекта при скорости газа 1800 мл/мин и скорости орошения 50 мл/мин.

Графическое изображение зависимости скорости абсорбции от концентрации мерзолята и некаля дано на рис. 1 и 2.

Рассмотрение данных табл. 3 и 4 и сопоставление их с данными табл. 3 и 5 первого сообщения [1] показывает, что характер своеобразной зависимости скорости абсорбции сернистого газа водными растворами поверхностно-активных веществ от концентрации последних остается одним и

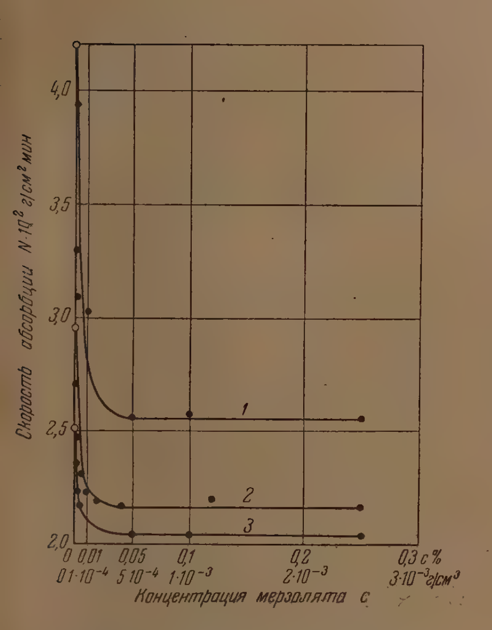


Рис. 1. Условные обозначения: *1* — скорость газа 1800 см³/мин, скорость жидкости 130 см³/мин; *2* — скорость газа 1800 см³/мин, скорость жидкости 50 см³/мин; *3* — скорость газа 600 см³/мин, скорость жидкости 50 см³/мин; ● — абсорбция чистой водой

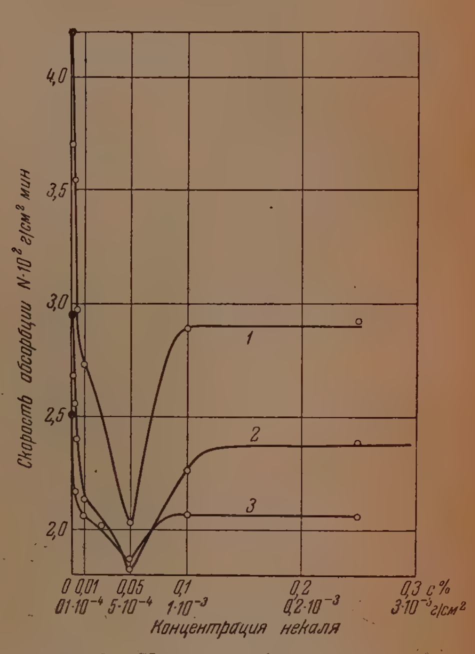


Рис. 2. Условные обозначения: *1* — скорость газа 1800 см³/мин, скорость жидкости 130 см³/мин; *2* — скорость газа 1800 см³/мин, скорость жидкости 50 см³/мин; *3* — скорость газа 600 см³/мин, скорость жидкости 50 см³/мин; ● — абсорбция чистой водой

тем же при различных гидродинамических условиях опыта. Во всех случаях резкое снижение скорости абсорбции происходит при изменении концентрации поверхностно-активных добавок от 0 до $1 \cdot 10^{-4}$ г/мл. При повышении концентрации от $1 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ г/мл скорость абсорбции понижается менее резко. Дальнейшее повышение концентрации уже не сопровождается изменением скорости абсорбции.

Для растворов некаля при всевозможных условиях опыта сохраняется характерный вид кривой $N - c$ с минимумом при концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ г/мл.

Однако величина самого понижающего эффекта изменяется довольно закономерно с изменением гидродинамических условий. Наибольшего значения она достигает при максимальной (в наших опытах) величине относительной скорости движения газа и жидкости в противотоке (1800 и 130 мл/мин), что, естественно, отвечает наибольшей турбулентности; наименьшего значения — при минимальной относительной скорости газа и жидкости (600 и 50 мл/мин).

Таблица 3

Влияние концентрации мерзолята и некаля при скорости газа 1800 мл/мин и скорости орошения 130 мл/мин

Абсорбент	Концентрация поверхностно-активного вещества в г/мл	Число параллельных опытов	Среднее отклонение от среднего значения в %	Концентрация раствора SO_2 в г/мл	Скорость абсорбции в г/см² мин	Понижающий эффект в %	Понижающий эффект при скорости орошения 50 мл/мин в %
Вода	0	3	1,2	0,0234	0,0420	0	0
Раствор мерзолята	$3 \cdot 10^{-6}$	2	1,0	0,0220	0,0394	6,5	8
	$1 \cdot 10^{-5}$	2	1,2	0,0184	0,0330	21,5	16,5
	$3 \cdot 10^{-5}$	2	1,3	0,0172	0,0309	26,5	21,5
	$1 \cdot 10^{-4}$	2	1,0	0,0167	0,0301	28,5	24,5
	$5 \cdot 10^{-4}$	3	1,3	0,0142	0,0256	39,2	26,3
	$1 \cdot 10^{-3}$	3	1,3	0,0144	0,0258	38,6	26,3
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2	1,1	0,0142	0,0256	39,2	26,5
Раствор некаля	$3 \cdot 10^{-6}$	2	0,8	0,0206	0,0370	12	9
	$1 \cdot 10^{-5}$	2	1,0	0,0196	0,0352	16,1	13,6
	$3 \cdot 10^{-5}$	2	1,0	0,0165	0,0297	29,1	18,5
	$1 \cdot 10^{-4}$	3	1,2	0,0152	0,0273	35,0	27,5
	$5 \cdot 10^{-4}$	3	1,3	0,0113	0,0203	51,5	38,5
	$1 \cdot 10^{-3}$	3	1,1	0,0161	0,0289	31,0	29,5
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2	1,5	0,0163	0,0292	30,5	19

Таблица 4

Влияние концентрации мерзолята и некаля при скорости газа 600 мл/мин и скорости орошения 50 мл/мин

Абсорбент	Концентрация поверхностно-активного вещества в г/мл	Число параллельных опытов	Среднее отклонение от среднего значения в %	Концентрация раствора SO_2 в г/мл	Скорость абсорбции в г/см² мин	Понижающий эффект в %	Понижающий эффект при скорости газа 1800 мл/мин в %
Вода	0	3	1,3	0,0365	0,0251	0	0
Раствор мерзолята	$3 \cdot 10^{-6}$	2	1,0	0,0343	0,0236	5,5	8
	$1 \cdot 10^{-5}$	2	1,2	0,0324	0,0223	10,8	16,5
	$3 \cdot 10^{-5}$	2	1,3	0,0316	0,0217	13,2	21,5
	$1 \cdot 10^{-4}$	2	1,4	0,0310	0,0213	14,7	24,5
	$5 \cdot 10^{-4}$	2	1,0	0,0296	0,0204	18,5	26,3
	$1 \cdot 10^{-3}$	2	0,9	0,0296	0,0204	18,5	26,5
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2	1,3	0,0295	0,0203	18,5	26,5
Раствор некаля	$3 \cdot 10^{-6}$	2	1,0	0,0360	0,0248	1,5	9
	$3 \cdot 10^{-5}$	2	1,2	0,0314	0,0216	14,3	18,5
	$1 \cdot 10^{-4}$	2	1,3	0,0300	0,0206	18,0	27,5
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	3	1,4	0,0294	0,0202	19,8	—
	$5 \cdot 10^{-4}$	3	1,3	0,0270	0,0186	26,2	38,5
	$1 \cdot 10^{-3}$	2	1,2	0,0301	0,0207	17,8	29,5
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	3	1,5	0,0300	0,0206	18,0	19

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные данные подтвердили предположение авторов о том, что изменение скорости абсорбции связано с изменением гидродинамических условий в пленке текущей жидкости при введении поверхностно-активных веществ.

Об изменении характера движения газа и жидкости при наличии на поверхности раздела адсорбционных слоев капиллярно-активных веществ имеется указание в работах А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича [5, 7]. В работах о движении пузырька газа в жидкости, в которой присутствует растворимое поверхностно-активное вещество [5], а также о влиянии поверхностно-активных веществ на движение капель одной жидкости в массе другой [7] показывается, что наличие пленок этих веществ на поверхности капли или пузырька газа совершенно изменяет граничные условия, что влечет за собой изменение и самого характера движения внутри пузырька или капли. Так, например, в случае движения газового пузырька это сказывается в том, что пленка поверхностно-активного вещества ведет себя по отношению к деформациям как несжимаемая. Внутреннее движение в газовом пузырька отсутствует, и пузырек, покрытый пленкой поверхностно-активного вещества, движется в жидкости, как твердый шарик, но с плотностью, значительно меньшей, чем плотность жидкости. Несомненно, что между явлениями, описанными в указанных работах, и разбираемым нами случаем существует аналогия.

Следуя за указанными авторами, мы можем рассматривать монослой капиллярно-активного вещества на свободной поверхности жидкости как «твердую» пленку, которая оказывает, подобно твердой стенке, тормозящее действие на ее течение. Согласно современным представлениям [6,8], турбулентное течение жидкости характеризуется наличием чрезвычайно нерегулярного, хаотического движения жидких частиц с очень сложными траекториями, что приводит к интенсивному размешиванию жидкости. Скорость движения колеблется около некоторого среднего значения. Поэтому можно представить, что на «усредненное» течение жидкости накладываются хаотические турбулентные пульсации различного масштаба и интенсивности. Каждое пульсационное движение характеризуется своим числом Рейнольдса, которое уменьшается с уменьшением масштаба движения. Турбулентное течение жидкости в тонком слое со свободной поверхностью не было изучено до последнего времени ни экспериментально, ни теоретически.

Впервые теория этого движения развита в работе В. Г. Левич [6]. Как указывает автор, хаотические пульсационные движения могут привести к разрыву пленки и выбору жидкости с поверхности, если только силы поверхностного натяжения не в состоянии препятствовать этому действию.

Условием стабильности поверхности, по В. Г. Левич, является неравенство:

$$\frac{\sigma}{l} \gg \rho v^2,$$

где σ — поверхностное натяжение, l — масштаб движения, ρ — плотность, v — скорость.

Это значит, что поверхностное давление должно превышать динамический напор турбулентных пульсаций. Отсюда следует, что при соблюдении условий стабильности турбулентные пульсации должны затухать по мере приближения к поверхности. Это означает, что со стороны свободной поверхности также возникает слой «подторможенного» движения жидкости. Но в отличие от твердой стенки, где нормальная слагающая скорости уменьшается пропорционально квадрату расстояния, у свободной поверхности падение этой величины происходит лишь пропорционально расстоянию.

Поскольку адсорбционные пленки поверхностно-активных веществ гасят тангенциальное движение на поверхности жидкости, то в их присутствии со стороны свободной поверхности жидкости будет происходить не только затухание турбулентных пульсаций, но и торможение тангенциального движения жидкости, подобно тому как это существует со стороны твердой стенки. Это усиленное «торможение» движения у свободной поверхности при наличии пленки поверхностно-активного вещества приводит к увеличению «эффективной толщины» диффузионной пленки, а тем самым к снижению жидкостного коэффициента скорости абсорбции. Очевидно, этот эффект снижения скорости будет тем сильнее, чем больше турбулентность до введения поверхностно-активной пленки и чем больше последняя по своим свойствам приближается к твердому телу.

Результаты опытов подтверждают такое объяснение механизма действия поверхностно-активных веществ. Рассмотрим, например, данные опытов при постоянной скорости жидкости.

Поскольку «понижающий эффект» зависит от изменения турбулентности в жидкой фазе, а изменение скорости газа не отражается на ее величине, то и «понижающий эффект» остается постоянным при изменении скорости газа. Напротив, в опытах при постоянной скорости газа с увеличением скорости жидкости возрастает турбулентность в текущем слое и

«тормозящее» действие пленки поверхностно-активного вещества становится более ощутимым по мере увеличения скорости орошения. Этим объясняется рост «понижающего эффекта» по мере увеличения скорости жидкости. Наконец, в опытах при различных гидродинамических условиях наибольший «понижающий эффект» наблюдался в тех случаях, когда турбулентность была наивысшей, причем самое высокое значение «понижающего эффекта» давал раствор некаля при концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ г/мл (0,005%), отвечающей более «жесткой» структуре пленки, вследствие особой ориентации молекул [2].

Если бы основной причиной уменьшения скорости абсорбции при введении поверхностно-активных веществ было гашение волн, то, очевидно, природа газа не должна была бы играть роли, поскольку изменение скорости связано лишь с геометрическим уменьшением поверхности, и эффект снижения должен быть один и тот же в случае любого газа. Разрешение этого вопроса могли бы дать опыты с газами различной растворимости.

Кроме того, согласно данному объяснению, действие поверхностно-активных веществ должно проявляться лишь в тех случаях абсорбции, когда скорость процесса зависит от сопротивления жидкостной диффузионной пленки.

ВЫВОДЫ

1. Проведены опыты по влиянию поверхностно-активных веществ на абсорбцию сернистого газа водой в различных гидродинамических условиях.

2. На основании полученных экспериментальных данных и литературных указаний предложено объяснение механизма действия поверхностно-активных веществ при абсорбции газа в пленке текущей жидкости, согласно которому понижение скорости абсорбции обуславливается изменением гидродинамики текущей поверхности, что приводит к увеличению «эффективной толщины» диффузионной жидкостной пленки.

3. В соответствии с высказанным предположением о механизме действия поверхностно-активных добавок влияние последних должно проявляться лишь в тех случаях, когда для скорости абсорбции имеет значение сопротивление жидкостной диффузионной пленки.

Научно-исследовательский институт
удобрений и инсектофунгисидов
Москва

Поступила
18.V.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Терновская и А. П. Белопольский, Журн. физ. химии, 24 43, 1950.
2. А. Н. Терновская и А. П. Белопольский. Журн. физ. химии, 24, 981, 1950.
3. В. В. Шулейкин, Физика моря, Изд-во АН СССР. М.— Л., 1941, стр. 658—680.
4. Р. Н. Иванов, Изв. АН СССР, сер. географ., № 3, 1937, и № 1, 27, 1938.
5. В. Г. Левич, К теории поверхностных явлений, Изд-во «Советская наука», 1941.
6. В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 22, 575, 711, 721, 1948.
7. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 21, 1183, 1947.
8. Л. О. Ландау и Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, ГТТИ, М.— Л., 1944.

АБСОРБЦИЯ ГАЗОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

IV. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ АБСОРБЦИИ CO_2 И NH_3 ВОДОЙ

А. Н. Терновская и *А. П. Белопольский*

В предыдущем сообщении [1] было предложено объяснение механизма действия поверхностно-активных веществ при абсорбции газов в пленке текущей жидкости. Согласно данному объяснению, действие поверхностно-активных добавок должно проявляться лишь в тех случаях, когда для скорости абсорбции имеет значение сопротивление жидкостной диффузионной пленки. Для подтверждения этого положения были проведены опыты по поглощению водой углекислоты (где решающее значение имеет сопротивление жидкостной пленки) и аммиака (где основное сопротивление оказывает газовая диффузионная пленка). Кроме того, эти опыты должны были дать ответ на вопрос о том, играет ли роль в понижении скорости абсорбции уменьшение поверхности абсорбционного контакта за счет гашения капиллярных волн пленкой поверхностно-активного вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Методика проведения опытов и анализов

Опыты по абсорбции углекислоты и аммиака проводились на той же установке, что и абсорбция сернистого газа, описание которой дано в первом сообщении [2].

При проведении опытов с неразбавленным газом анализировалась только жидкая фаза. В опытах с газом, разбавленным воздухом, анализировались как жидкая, так и газовая фазы.

Отбор проб газа проводился одновременно с отбором проб жидкой фазы. Для получения газовой смеси требуемого состава соответственно регулировалась, по показаниям реометров, скорость абсорбируемого газа и воздуха. Точный состав газа определялся по анализу.

Абсорбция углекислоты водой

Предварительно было установлено, что наличие ничтожных количеств углекислоты в дестиллированной воде, а также ее присутствие в воздухе, не отражается на результатах анализа, полученного в опыте раствора.

Тем не менее проводилось кипячение идущей на абсорбцию дестиллированной воды в течение 2—3 час. в токе азота. На трубку для воздуха в напорной бутыли был надет поглотитель с натронной известью. Отбор пробы производился в приемник, наполненный азотом.

Средняя скорость абсорбции в г/см² мин определялась по формуле:

$$N_{CO_2} = c_{CO_2} \cdot \frac{Q}{S},$$

где c_{CO_2} — концентрация CO_2 в растворе в г/мл; Q — скорость орошения в мл/мин, S — поверхность абсорбции в см².

Влияние концентрации мерзолята на скорость абсорбции CO_2 водой

Условия опытов: скорость газа 2250 мл/мин, скорость орошения — 50 мл/мин, температура 20°; давление в колонке 760 мм рт. ст.

Результаты опытов, являющиеся средними арифметическими из двух параллельных, даны на рис. 1.

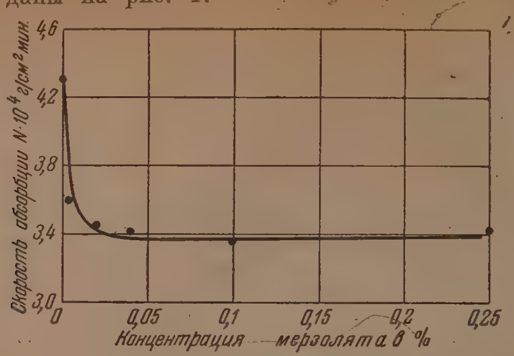


Рис. 1. Влияние концентрации мерзолята на скорость абсорбции CO_2

Как видно из рисунка, характер зависимости скорости абсорбции CO_2 от концентрации мерзолята такой же, как и для сернистого газа [2]. Здесь также происходит резкое падение скорости абсорбции в области очень низкой концентрации от 0 до $1 \cdot 10^{-4}$ г/мл. При изменении концентрации от $1 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ г/мл (приблизительно) происходит менее резкое падение скорости абсорбции. Дальнейшее повышение концентрации уже не сопровождается изменением скорости абсорбции, несмотря на то, что поверхностное натяжение продолжает существенно падать.

Уменьшение скорости абсорбции и ее изменение в зависимости от концентрации мерзолята того же порядка, как и для сернистого газа [2].

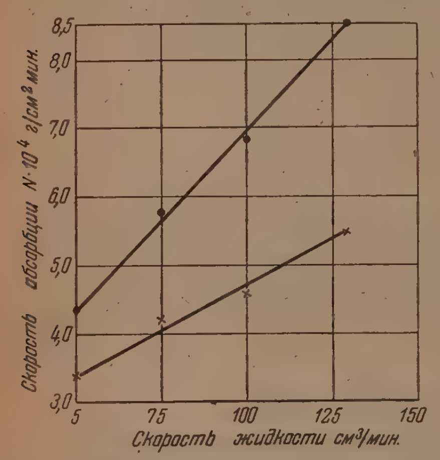


Рис. 2. Влияние скорости жидкости на абсорбцию CO_2. Условные обозначения: ● — вода; × — 1%-ный раствор мерзолята

Влияние скорости жидкости на «понижающий эффект»

Условия опытов: скорость газа 2250 мл/мин, температура 20°; давление в колонке 760 мм рт. ст. Опыты проводились с водой и 0,1% раствором мерзолята при следующих скоростях орошения: 50, 75, 100 и 130 мл/мин.

Полученные результаты даны на рис. 2. Как видно, «понижающий эффект», как и в случае абсорбции SO_2, возрастает при повышении скорости орошения с 50 до 130 мл/мин, от 21 до 35%, соответственно.

Таким образом, опыты по абсорбции углекислоты водой в присутствии поверхностно-активных веществ показали, что своеобразная зависимость скорости абсорбции от концентрации поверхностно-активных веществ не является специфическим свойством сернистого газа.

Особенность адсорбированных пленок поверхностно-активных веществ [3] и то действие, которое они оказывают на поглощение газов в пленке текущей жидкости [1], проявляются, очевидно, в тех случаях абсорбции, где имеет значение диффузия в жидкостной пограничной пленке.

Абсорбция аммиака

Проводились опыты как с неразбавленным, так и с разбавленным газом. В первом случае анализировалась только жидкая фаза, во втором случае производился анализ как жидкой, так и газовой фаз.

Предварительные опыты показали, что при абсорбции неразбавленного аммиака в колонке мы не можем создать любые скорости газа и жидкости. Так, при плотности орошения 50 мл/мин наблюдалось явление разрыва пленки стекающей жидкости, причем обнажалась большая поверхность стенок трубки и жидкость стекала отдельными струйками. Это явление происходило, очевидно, благодаря чрезвычайно интенсивному поглощению NH_3 водой, в результате которого резко менялись плотность и вязкость жидкости и пленка рвалась под действием сил поверхностного натяжения. Однако с повышением плотности орошения эти явления исчезали, и удалось установить условия, при которых осуществлялось равномерное смачивание колонки и неполное поглощение в ней газа.

Влияние добавок поверхностно-активных веществ при абсорбции неразбавленного аммиака

Условия опытов: скорость газа 210 и 315 мл/мин; скорость орошения 100 мл/мин; температура 20°, давление в колонке 760 мм рт. ст.

Опыты проводились с водой и растворами мерзолята и некаля различной концентрации. Результаты опытов приведены в таблице, где даны средние значения из двух параллельных опытов.

Из таблицы видно, что величина «понижающего эффекта» не превышает ошибки опыта, т. е. присутствие поверхностно-активных веществ не изменяет скорости абсорбции аммиака водой. На основании этого можно сделать предположение, что вообще наличие адсорбционной пленки поверхностно-активных веществ не оказывает влияния на скорость абсорбции, когда контролирует газовая пленка. Для подтверждения этого были проведены опыты с разбавленным NH_3, где сопротивление газовой пленки особенно существенно.

Влияние поверхностно-активных веществ на абсорбцию неразбавленного NH_3

Абсорбент	Скорость газа в мл/мин: 210		315	
	скорость абсорбции × 10³ в г/см² мин.	понижающий эффект в %	скорость абсорбции × 10³ в г/см² мин	понижающий эффект в %
Вода	2,413	0	3,63	—
0,25% раствор мерзолята	2,36	—2	—	—
0,1% раствор мерзолята	2,41	0	3,65	+0,2
0,05% раствор мерзолята	2,45	±1,5	—	—
0,1% раствор некаля	2,4	—0,5	3,63	0
0,05% раствор некаля	2,4	—0,5	3,62	—0,4

Влияние добавок поверхностно-активных веществ при абсорбции разбавленного аммиака

Предварительными опытами было установлено, что равномерное орошение колонки можно получить в случае абсорбции NH_3 из аммиачно-воздушной смеси при следующих условиях: общей скорости газа не менее 450 мл/мин, скорости орошения не менее 100 мл/мин и концентрации NH_3 в газе не больше 40% (по объему).

Опыты были проведены с 30%- и 37%-ным газом, при общей скорости газа 450 мл/мин, скорости орошения 130 мл/мин, температуре 20° и давлении 760 мм рт. ст. Опыты проводились с водой и растворами мерзолята и некаля.

Полученные результаты показали, что «понижающий эффект» при асборбции NH_3 из аммиачно-воздушной смеси растворами мерзолята и некаля равен 1,5—2%, что лежит в пределах ошибки опыта.

Следовательно, изменение характера движения жидкости при наличии на ее поверхности адсорбционной пленки капиллярно-активных веществ не отражаются на абсорбции аммиака как в случае неразбавленного газа, так и смеси его с воздухом. Это подтверждает предположение [2], что действие поверхностно-активных веществ проявляется лишь в тех случаях абсорбции, когда имеет значение сопротивление жидкостной пленки.

Влияние поверхностно-активных веществ на абсорбцию NH_3 в условиях соизмеримого сопротивления жидкостной пленки

Все предыдущие опыты с NH_3 были проведены при гидродинамических условиях, отличных от соответствующих условий в опытах с SO_2 и CO_2 (т. е. при значительно меньших скоростях газа и больших скоростях жидкости).

Ориентировочными опытами нам удалось подобрать условия, при которых оказалась возможной скорость орошения 50 мл/мин, а скорость газа того же порядка, что и при абсорбции SO_2 и CO_2.

Были проведены опыты с водой и растворами мерзолята различной концентрации при следующих условиях: общей скорости газа 710 мл/мин, концентрации газа 13,3%, скорости оршения 50 мл/мин, температуре 20° и давлении 760 мм рт ст.

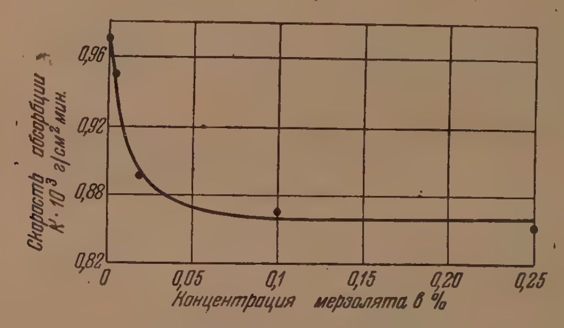


Рис. 3. Влияние концентрации мерзолята на скорость абсорбции NH_3 из смеси с воздухом

Результаты их показаны на рис. 3, где даны средние арифметические значения из 2—3 параллельных опытов.

Данные рис. 3 показывают, что в этих условиях опыта наличие пленки поверхностно-активного вещества уже сказывается на изменении скорости абсорбции, причем характер этого изменения (рис. 3) подобен тому, который мы наблюдали для сернистого газа и углекислоты. Перегиб кривой N — C происходит также при концентрации $3 \cdot 10^{-4}$ г/мл, выше которой скорость абсорбции не меняется с концентрацией. Однако максимальная величина «понижающего эффекта» значительно меньше, а именно около 10%.

Влияние поверхностно-активных веществ в данном случае можно объяснить тем, что в принятых условиях опыта уже сказывается сопротив-

ление жидкостной пленки, которое, по мнению ряда авторов [4, 5], имеет место и при абсорбции аммиака в определенных гидродинамических условиях.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ОПЫТЫ

Чтобы убедиться в том, что действие поверхностно-активных веществ в условиях предыдущего опыта сказалось вследствие влияния сопротивления жидкой пленки, были проведены опыты при той же скорости и концентрации газа, но уже при больших скоростях жидкости. Повышение скорости жидкости снижает, как известно, относительное сопротивление жидкостной диффузионной пленки.

Опыты были проведены с водой и 0,1%-ным раствором мерзолята при скоростях орошения 75 и 100 мл/мин. Результаты опытов даны на рис. 4. Данные приведенной выше таблицы показывают, что при повышении скорости жидкости с 50 до 75 мл/мин происходит незначительное изменение скорости абсорбции. Это говорит о том, что жидкостная диффузионная пленка действительно играет некоторую роль, и, как видно, при этом проявляется действие поверхностно-активных веществ. «Понижающий эффект» при скорости орошения 50 мл/мин равен 10%.

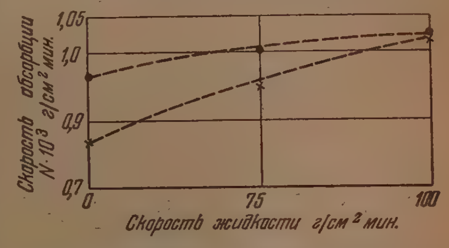
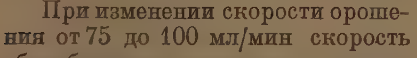


Рис. 4. Влияние скорости жидкости на абсорбцию NH_3 из смеси с воздухом. Условные обозначения: ● — вода, × — 0,1%-ный раствор мерзолята



При изменении скорости орошения от 75 до 100 мл/мин скорость абсорбции практически не меняется. Это значит, что в данных условиях жидкостная пленка уже не играет роли. Соответственно этому уменьшается действие поверхностно-активных добавок. Так, при скорости орошения 75 мл/мин «понижающий эффект» равен 5% (что уже находится в пределах ошибки опыта), а при 100 мл/мин он равен 0,5%, т. е. скорости абсорбции водой и раствором поверхностно-активного вещества практически равны между собой.

ВЫВОДЫ

1. Опыты с углекислотой и аммиаком подтвердили предположение, что изменение характера движения свободно текущей жидкости при наличии на ее поверхности адсорбционной пленки капиллярно-активного вещества проявляется в тех случаях абсорбции, когда скорость процесса зависит от сопротивления жидкостной диффузионной пленки. Следовательно, поверхностно-активные вещества могут быть своего рода «индикаторами» на жидкостную пленку в процессах абсорбции.

2. Изменение поверхности вследствие гашения капиллярных волн, очевидно, несущественно. В противном случае при абсорбции аммиака наблюдался бы тот же эффект снижения, что для сернистого газа и углекислоты.

3. Таким образом, остается одно объяснение механизма действия поверхностно-активных веществ [1], согласно которому присутствие последних изменяет гидродинамические условия текущей жидкости, что вызывает увличение «эффективной толщины» диффузионной жидкостной пленки, а следовательно, и понижение скорости абсорбции.

Научно-исследовательский институт удобрений
и инсектофунгисидов
Москва

Поступила
18.V.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Терновская и А. П. Белопольский, Журн. физ. химии, 26, 1084, 1952.
2. А. Н. Терновская и А. П. Белопольский, Журн. физ. химии, 24, 43, 1950.
3. А. Н. Терновская и А. П. Белопольский, Журн. физ. химии, 24, 981, 1950.
4. T. K. Sherwood a. F. A. L. Holloway, Trans. Amer. Ind. Chem. Eng., 36, 39, 1940.
5. М. Е. Позин, Журн. прикл. химии, 20, 754, 1947.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР В НЕКОТОРЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Ю. Н. Шейнкер и Е. М. Переслени

Как известно, разделение компонентов в системах, имеющих азеотропные точки, нередко может быть осуществлено при использовании последовательной ректификации при разных давлениях, благодаря смещению азеотропной точки с изменением давления. Поэтому вопрос о направлении и степени смещения азеотропных точек в системах при изменении давления (равно как и всей кривой равновесия) представляет существенный интерес.

В данной работе нами было изучено фазовое равновесие при нескольких давлениях в двух бинарных системах: муравьиная кислота — вода и н.-бутиловый спирт — н.-бутилацетат.

Фазовое равновесие в системе муравьиная кислота — вода изучалось М. С. Вревским и А. А. Глагольевой [1] при изотермических условиях (температура 60 и 80° С). Ими было показано, что с повышением температуры испарения водных растворов муравьиной кислоты в парах нарастает содержание воды, в то время как состав азеотропной смеси смещается в сторону повышения концентрации муравьиной кислоты (табл. 1). Наблюдаемые явления авторы объясняют с точки зрения изменения степени ассоциации молекул муравьиной кислоты с температурой.

В работах других авторов относительно этой системы имеются лишь отдельные указания, касающиеся состава азеотропной смеси при разных давлениях и температурах. Все эти данные сведены в табл. 1.

Таблица 1

Муравьиная кислота—вода

Давление в мм рт. ст.	Температура кипения азеотропной смеси в °C	Весовой % муравьиной кислоты в азеотропной смеси	Литература
116	60,0	69,0	[1]
278	80,0	73,0	[1]
760	107,1	77,5	[3,2]
1350	124,1	80,0	[2]
1830	134,6	83,2	[2]

Для системы н.-бутиловый спирт—н.-бутилацетат в литературе приводятся данные о температуре кипения и составе азеотропной смеси только при атмосферном давлении.

Таблица 2

Бутиловый спирт—бутилацетат

Температура кипения азеотропной смеси в °C	Молярный % бутилового спирта в азеотропной смеси	Литература
116.5	72,9	[4]
117.2	58.0	[5]
113.5	56,0	[6]

Как видно из табл. 2, данные разных авторов сильно отличаются. Наиболее достоверными можно было бы считать результаты Брюнье и Фюрна [4], которые не ограничились одними указаниями о составе и температуре кипения азеотропной смеси, а провели полное изучение равновесия в рассматриваемой системе при атмосферном давлении. Однако рассмотрение данных Брюнье и Фюрна позволяет установить недостаточную надежность их результатов и некоторый произвол в выборе этими авторами положения азеотропной точки.

Данные о фазовом равновесии и положении азеотропных точек в системе при других давлениях в литературе отсутствуют.

Экспериментальная часть

Для проведения работы нами были использованы продажные препараты 93% муравьиной кислоты, н.-бутилового спирта и н.-бутилацетата, которые подвергались дополнительной очистке. 93%-ная муравьиная кислота кипятилась в течение часа с предварительно обезвоженной щавелевой кислотой, отделялась декантацией, а затем дважды перегонялась, причем второй раз на лабораторной ректификационной колонке (13—15 теоретических тарелок по стандартной смеси бензол—дихлорэтан).

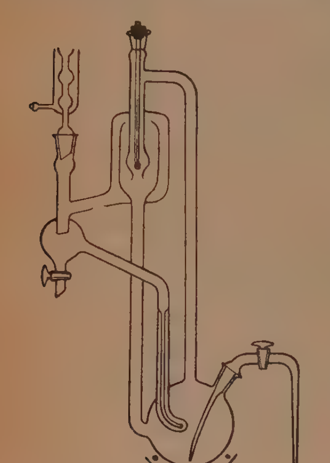


Рис. 1

Для бутилацетата и бутилового спирта удовлетворительная степень очистки была достигнута при двукратной перегонке препаратов на упомянутой ректификационной колонке.

Отбирались фракции, перегонявшиеся в пределах 0,1—0,15°С.

Очищенные нами таким образом вещества имели константы, приведенные в табл. 3.

В качестве второго компонента в системе муравьиная кислота — вода использовалась дестиллированная вода.

Описание прибора и методика работы даны в нашей предыдущей статье* [9]. Верхняя часть прибора была несколько видоизменена, что позволяло при использовании укороченных термометров Аншютца не вводить поправок на выступающий столбик термометра (рис. 1).

Измерения точек фазового равновесия производились для системы муравьиная кислота — вода при 50, 100 и 200 мм рт. ст., для системы бутиловый спирт — бутилацетат при 50, 165, 5 и 760 мм рт. ст.

Разрежение в приборе создавалось водоструйным насосом и поддерживалось постоянным при помощи маностата.

Таблица 3

Вещество	Температура кипения при p=760 мм рт. ст.		d_4^{20}		n_D^{20}	
	Опыт	Лит. [7]	Опыт	Лит. [7]	Опыт	Лит. [7]
Муравьиная кислота	100,6	100,5	1,2204	1,220	1,3710	1,3714
н-Бутиловый спирт	117,5	117,4	0,8096	0,80978	1,3990	1,3993
н-Бутилацетат	126,1	126,2 [5]	0,8809	0,8824 (18° С)	1,3950	1,3970 [8] (18°С)

Остаточное давление измерялось вакуумметром при 50 и 100 мм рт. ст. и открытым ртутным манометром при 165,5 и 200 мм рт. ст. Атмосферное давление измерялось при помощи ртутного барометра с точностью до 0,1 мм рт. ст.

Температуры кипения измерялись при помощи проверенных термометров Аншютца.

Определение состава конденсата парообразной фазы и состава жидкой фазы в системе муравьиная кислота — вода производилось путем титрования точной навески соответствующих проб 0,1 N раствором щелочи; в системе бутиловый спирт — бутилацетат — путем омыления бутилацетата в точной навеске пробы спиртовым раствором 0,5 N KOH и титрованием остатка щелочи 0,5 N HCl.

* Обращаем внимание на то, что в предыдущей статье рис. 1 и 2 перепутаны местами.

В табл. 4. и 5 представлены полученные экспериментальные результаты.

Таблица 4

Муравьиная кислота — вода

Давление 50 мм рт. ст.			Давление 100 мм рт. ст.			Давление 200 мм рт. ст.		
Темп. кипения в °C	Вес % мурав. к-ты в паре	Вес. % мурав. к-ты в жидк.	Темп. кипения в °C	Вес. % мурав. к-ты в паре	Вес. % мурав. к-ты в жидк.	Темп. кипения в °C	Вес. % мурав. к-ты в паре	Вес. % мурав. к-ты в жидк.
28,5	100	100	43,7	100	100	60,5	100	100
33,7	98,3	92,2	48,8	96,7	93,5	65,7	97,1	94,1
35,3	96,1	89,1	52,5	92,9	87,5	71,4	76,3	73,4
38,7	91,1	81,8	55,5	78,7	73,3	71,5	73,1	71,8
40,0	86,4	77,3	55,8	75,6	72,0	71,5	70,2	70,8
42,0	77,0	71,6	55,9	69,6	69,1	71,4	65,9	62,9
42,3	68,6	66,8	55,7	62,3	65,2	68,4	20,7	34,9
42,3	61,9	63,9	53,5	20,8	34,8	66,4	0	0
42,1	57,4	60,7	51,6	0	0			
41,9	51,2	56,5						
41,3	35,6	47,3						
40,8	28,3	41,2						
40,4	21,2	35,2						
39,8	11,3	22,5						
39,3	5,9	13,9						
38,4	0	0						

Таблица 5

н.-Бутиловый спирт — н.-бутилацетат

Давление 50 мм рт. ст.			Давление 165,5 мм рт. ст.			Давление 760 мм рт. ст.		
Темп. кипен. смеси в °C	Мол. % бутил. спирта в жид.	Мол. % бутил. спирта в паре	Темп. кипен. смеси в °C	Мол. % бутил. спирта в паре	Мол. % бутил. спирта в жидк.	Темп. кипен. смеси в °C	Мол. % бутил. спирта в паре	Мол. % бутилов спирта в жидк.
56,1	100	100	80,3	100	100	117,5	100	100
54,7	83,3	92,1	78,3	80,7	87,3	117,1	88,8	89,6
53,5	75,2	86,8	77,2	70,5	77,7	117,0	84,4	84,7
52,3	64,5	76,5	76,8	62,0	67,5	116,9	82,4	82,5
51,2	50,4	59,1	76,5	57,8	61,3	116,8	78,6	77,9
50,9	43,7	48,7	76,4	47,9	47,4	116,9	74,1	72,2
50,8	41,6	43,5	76,9	37,5	31,3	117,1	69,2	66,4
50,7	37,0	37,0	78,2	21,0	16,1	117,9	58,0	51,4
50,8	36,3	35,5	80,5	0	0	118,9	48,2	37,2
51,1	32,2	28,2				121,2	33,4	21,9
51,5	22,5	18,0				126,1	0	0
52,6	0	0						

Обсуждение результатов

Как видно, положение азеотропных точек в рассматриваемых системах меняется с изменением давления, однако это влияние давления сказывается в разной степени.

Для системы муравьиная кислота — вода (рис. 2) состав азеотропной смеси изменяется в сторону увеличения содержания муравьиной кислоты при увеличении давления.

В наших опытах найдено, что давлению 50 мм рт. ст. соответствует азеотропная точка с содержанием 66,0 весовых процентов муравьиной кислоты и температурой кипения 42,3°C, давлению 100 мм рт. ст.— 69,0 весовых процентов муравьиной кислоты и температурой кипения 55,9° C, давлению 200 мм рт. ст.— 72,0 весовых процентов муравьиной кислоты и 71,5° C.

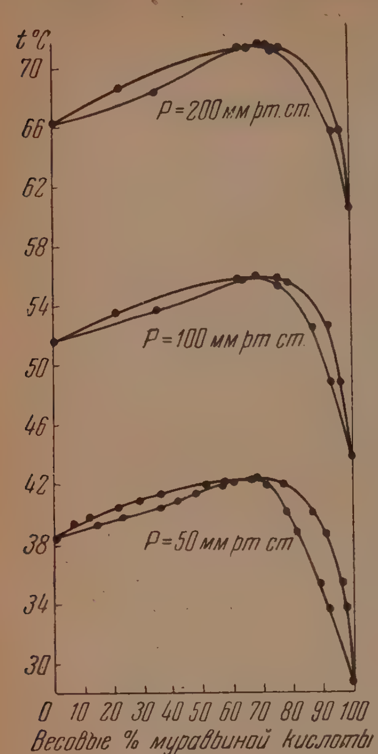


Рис. 2

Пользуясь литературными и полученными нами данными, можно графически изобразить зависимость состава азеотропной смеси от давления (рис. 3).

При помощи этого графика можно приблизительно определить состав азеотропной смеси при любых давлениях в интервале 50 — 1800 мм рт. ст. Заметное смещение положения азеотропной точки с давлением позволяет рассчитывать на возможность разделения компонентов смеси путем комбинирования ректификаций при разных давлениях.

В системе бутиловый спирт—бутилацетат положение азеотропной точки с увеличением давления смещается (рис.4) в сторону повышения содержания бутилового спирта, причем это смещение происходит более резко, чем в предыдущей системе.

В наших опытах найдено, что давлению 50 мм рт. ст. соответствует азеотропная точка с содержанием 37 молярных процентов бутилового спирта и температурой кипения 50,7° C, давлению 760 мм рт. ст. соответствует азеотропная точка с содержанием 79,0 молярных процентов бутилового спирта и температурой кипения 116,8° C. В последнем случае температура кипения азеотропной смеси весьма близка к температуре кипения чистого спирта. Полученные нами результаты при давлении 760 мм рт. ст. не совпадают с данными Леката [6], а также отличаются от результатов Брюнье и Фюрна [4].

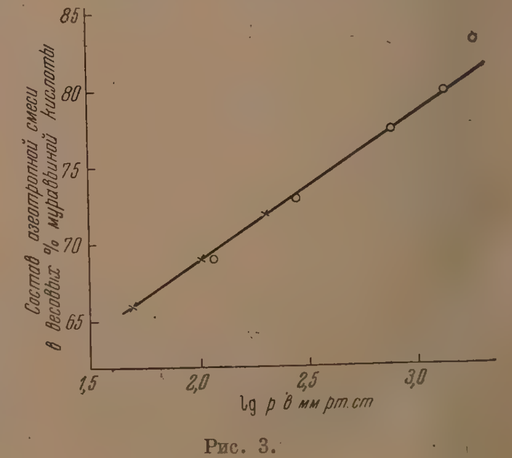


Рис. 3.

На рис. 5 приводится участок кривой равновесия, построенный по нашим данным, и в виде отдельных точек приведены результаты Брюнье и Фюрна. На рисунке видна большая разбросанность точек в измерениях этих авторов и явно недостаточная обоснованность выбора ими положения азеотропной точки. Причины этой неточности, повидимому, связаны с недостатками прибора, в котором производились измерения, а возможно, и недостаточной чистотой веществ.

Правильность найденного нами положения азеоторпной точки подтверждается также разгонкой этой смеси при помощи ректификационной колонки. При этом смеси с более низким и более высоким (чем 79%) содержанием бутилового спирта давали вначале разгонки дестиллат одного состава, отвечающий найденному значению азеотропной точки.

При рассмотрении температур кипения чистых компонентов при атмосфрном давлении и при давлении 50 мм рт. ст. обращает на себя внимание разная степень понижения температур кипения с изменением давления. Так, температура кипения бутилового спирта при атмосферном давлении — 117,5° С, а бутилацетата — 126,1° С, при давлении 50 мм рт. ст. температура кипения бутилового спирта оказывается выше (56,1° С) температуры кипения бутилацетата (52,6° С). Более медленное падение температуры кипения с уменьшением давления для бутилового спирта по сравнению с бутилацетатом связано с соответствующей зависимостью давления пара компонентов от температуры.

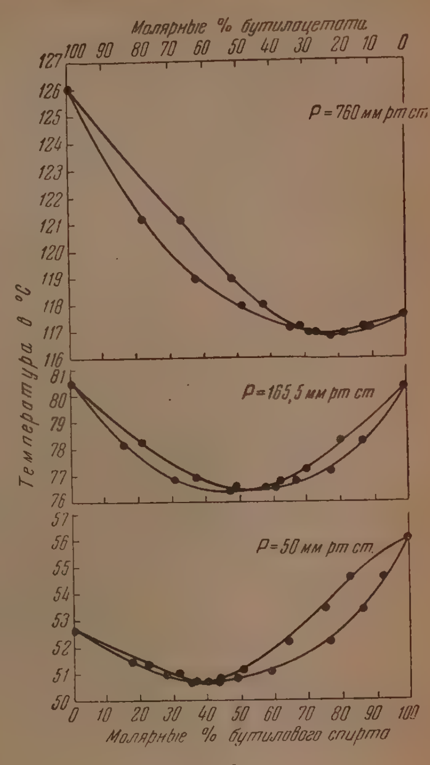


Рис. 4

Данные о давлении пара бутилового спирта при разных температурах имеются в литературе [10], для бутилацетата такие данные отсутствуют.

Так как было желательно сопоставление данных о давлении пара чистых компонентов, нами было измерено давление пара бутилацетата при разных температурах. Измерения производились в эбулиоскопе путем определения температур кипения чистого бутилацетата при разных давлениях.

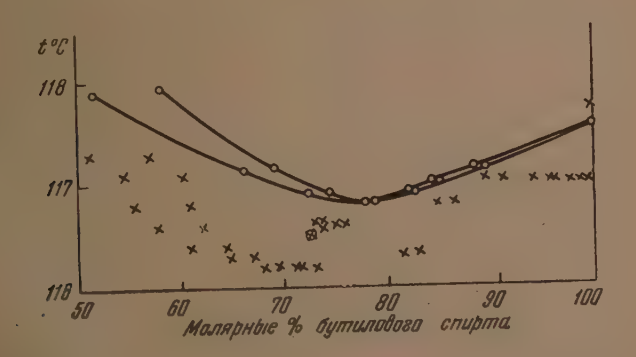


Рис. 5. ○ — наши данные; × — данные Брюнье и Фюрна; ⊗ — положение азеотропной точки по данным Брюнье и Фюрна

Полученные данные приведены в табл. 6.

Вычисленные по этим данным приближенные значения теплот испарения для широкого интервала температур (от 50 до 120°) равны: для бутилового спирта 11,3 ккал/моль, для бутилацетата 9,5 ккал/моль.

Таблица 6

Давление пара бутилацетата

T °C	p в мм рт. ст.
126,1	760
105,2	400
85,7	200
68,1	100
52,6	50

Литературные данные: для н.-бутилового спирта — 11,8 ± 0,2 ккал/моль (25°C) [11], для н.-бутилацетата — 8,6 ккал/моль (124,2° C) [12]; последнее значение взято из весьма старой работы.

Большее значение теплоты испарения бутилового спирта обуславливает и более медленное понижение температуры его кипения с уменьшением давления по сравнению с бутилацетатом.

С этой разностью теплот испарения компонентов связано смещение азеотропной точки в бинарных системах с изменением температуры (давления), как это было показано работами М. С. Вревского [13] и особенно В. А. Киреева [14].

При давлении ~165 мм рт. ст. прямые зависимости $\lg p$ от $\frac{1}{T}$ для чистых компонентов пересекаются, что указывает на равенство при этих условиях температур кипения бутилового спирта и бутилацетата. Отвечающая этой точке пересечения температура кипения может быть оценена примерно в 80° С.

Было интересно получить данные по равновесию в системе именно при давлении 165 мм рт. ст.

Полученная нами кривая равновесия при этом давлении (точнее при 165,5 мм рт. ст. (рис. 4) имеет симметричные ветви и азеотропную точку, отвечающую молярному отношению компонентов 1 : 1; температуры кипения чистых компонентов действительно весьма близки к 80° С (бутиловый спирт 80,5°, бутилацетат 80,3° С).

Таким образом, при давлениях, более высоких чем 165 мм рт. ст., азеотропные смеси будут всегда содержать больше бутилового спирта, чем бутилацетата, а при более низких давлениях соотношение компонентов будет обратное.

Очевидно, что, повышая давление в системе выше атмосферного, можно добиться такой большой разницы в температурах кипения компонентов, что азеотропная точка в системе вообще будет отсутствовать. Поэтому разделение компонентов смеси в этой системе возможно как путем комбинации ректификаций при разных давлениях, так и однократной ректификацией при высоком давлении (в последнем случае, однако, препятствием может явиться заметное термическое разложение веществ при требующихся высоких температурах).

Выводы

1. Изучено фазовое равновесие в бинарных системах муравьиная кислота — вода при давлении 50, 100 и 200 мм рт. ст. и бутиловый спирт — бутилацетат при давлении 50, 165, 5 и 760 мм рт. ст.

2. Установлены азеотропные точки в этих системах при указанных давлениях и отмечен характер их смещения с изменением давления.

3. Измерено давление пара бутилацетата в интервале температур от 50 до 125° С.

4. Показано, что при давлении 165 мм рт. ст. в системе бутиловый спирт — бутилацетат чистые компоненты имеют одинаковые температуры кипения, приблизительно равные 80° С, а кривая равновесия имеет симметричные ветви.

Химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе
Москва

Поступила
14.VI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Вревский и А. А. Глагольева, Журн. РФ-ХО, 59, 609, 1927.
2. H. E. Roscoe, Ann. d. Chem., 125, 320, 1863.
3. R. Kremann, Monatsh. f. Chem., 28, 893, 1907.
4. A. S. Brunjes, G. C. Furnas, Ind. a. Eng. Chem., 27, 396, 1935.
5. Hannotte, Bl. Soc. Chim. Belg., 35, 91, 1926.
6. Lecat, L'Azeotropisme, Bruxelles, 1918.
7. Справочник органических соединений, И. И. Л., 1949.
8. Smith, Olsson, Phys. Chem., 118, 99.
9. В. А. Киреев, Ю. Н. Шейнкер, Е. М. Переслени, Журн. физ. химии, 26, 352, 1952.
10. Стэлл, Табл. давления паров индивидуальн. веществ, И. И. Л., 1949.
11. F. Rossini, Bur. Stand. Journ. Res., 13, 192, 1934.
12. J. C. Brown, Journ. Chem. Soc., 83, 991, 1903.
13. М. С. Вревский, Журн. РФ-ХО, ч. хим., 42, 15, 702, 1349, 1910.
14. В. А. Киреев, Журн. физ. химии, 15, 481, 1941.

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ КАДМИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК

Д. Н. Грицан и Н. С. Цветков

Начало систематическому исследованию влияния коллоидных и поверхностно-активных добавок на электродные процессы и структуру электролитического осадка было положено в советском Союзе Н. А. Изгарышевым с сотрудниками [1]. В результате этих исследований Н. А. Изгарышевым была предложена теория влияния коллоидов, в основу которой легло представление об образовании коллоидных комплексов между мицеллами коллоидов и адсорбированными на них катионами. Согласно этой теории, увеличение поляризации в присутствии коллоидов объясняется замедлением скорости электродного процесса при разряде комплексных катионов.

В дальнейшем исследования Н. А. Изгарышева привлекли внимание исследователей, и этот вопрос становится предметом весьма большого числа работ. В ряде работ была выдвинута другая теория, объясняющая повышение поляризации катода адсорбцией вводимых добавок на поверхности катода.

В своих более поздних трудах Н. А. Изгарышев приходит к выводу, что в некоторых случаях на явления поляризации влияет адсорбция коллоидов на катодах, например при осаждении меди.

Интересные исследования в этом направлении в последнее время были проведены М. А. Лошкаревым с сотрудниками [2—5], А. Т. Ваграняном [6], А. И. Левиным [7] и др.

Однако, несмотря на некоторые достигнутые успехи в этой области, вопрос о влиянии коллоидных и поверхностно-активных добавок на течение электродных процессов в значительной степени остается еще невыясненным. Не выяснена, в частности, до настоящего времени природа и механизм периодических явлений, наблюдаемых при электролизе в присутствии коллоидных добавок. Хотя выяснение детальной картины периодических явлений представляет значительный интерес как по своему теоретическому, так и по прикладному значению, вопрос этот до настоящего времени не подвергался подробному изучению.

М. А. Лошкарев, В. Сотникова и А. А. Крюкова [3] констатировали пульсацию потенциала катода при изучении влияния поверхностно-активных органических веществ на кинетику электролитического выделения олова. Периодическое изменение потенциала катода замечено при электроосаждении меди из сернокислых и цианистых растворов в присутствии желатины [8]. Г. Я. Тарасов [9] отмечал пульсацию напряжения на ванне при электролизе растворов хлористого бария. Креман [10] наблюдал периодическое колебание силы тока и потенциала катода при электролитическом получении сплава Fe — Ni. Бехард [11] установил наличие периодичности изменения состава катодного отложения при электролитическом латунировании.

Подобные периодические явления наблюдаются также в других, важных в практическом отношении случаях электролиза.

К наиболее обстоятельным исследованиям периодических явлений этой группы относятся работы П. Ф. Михалева [12] и А. Т. Ваграмяна [13,6]. Ими было установлено наличие периодичности, и подробно изучены условия ее возникновения при электроосаждении сплава Zn — Cd.

П. Ф. Михалев [12] показал, что при совместном электролитическом осаждении кадмия и цинка из растворов их сернокислых солей в присутствии коллоидных добавок происходит самопроизвольное периодическое колебание напряжения на ванне, силы тока и потенциала катода. О причинах наблюдаемых при электролизе периодических явлений были высказаны различные предположения.

Интерпретируя полученные экспериментальные данные, П. Ф. Михалев предположил, что причиной самопроизвольного колебания потенциала катода является послойное осаждение кадмия и цинка. Вначале при более положительном потенциале осаждается только кадмий, в результате чего происходит обеднение концентрации ионов кадмия в прикатодном слое, и вследствие этого потенциал достигает потенциала выделения цинка. В то время когда осаждается цинк, происходит накопление ионов кадмия у электрода, и вследствие этого, по мнению П. Ф. Михалева, потенциал снова падает до прежнего значения и весь цикл повторяется вновь.

Однако такое объяснение периодического изменения катодного потенциала вряд ли можно считать правильным. Как справедливо указывает А. Т. Ваграмян [13,6], обстоятельно изучивший периодические явления для этой же системы, применяя более совершенную методику, предположение о накоплении ионов кадмия при потенциале выделения цинка является сомнительным.

Некоторые авторы связывают периодические электролитические явления с выделением на катоде водорода [13].

Существенным шагом вперед в изучении периодических явлений явились цитированные выше работы А. Т. Ваграмяна [13,6]. А. Т. Ваграмян высказал предположение, согласно которому наблюдаемые при электролизе периодические колебания потенциала катода обусловлены адсорбцией органических поверхностно-активных веществ на поверхности катода. Экспериментальные данные, полученные А. Т. Ваграмяном при изучении периодических явлений при совместном электроосаждении цинка и кадмия, хорошо согласуются с этим предположением.

В соответствии с гипотезой об адсорбционном механизме рассматриваемых периодических явлений можно предполагать возможность их возникновения не только для случая совместного электроосаждения Zn и Cd, но и при электролизе растворов солей каждого из этих металлов в отдельности. Это вполне логичное предположение не было подвергнуто, однако, до сих пор экспериментальной проверке. В весьма обширной литературе, относящейся к электролизу солей цинка и кадмия, нет работ, посвященных этому вопросу.

Настоящая работа проводилась с целью выяснить возможность и условия возникновения периодических явлений при электролизе солей кадмия и дополнить таким образом имеющиеся литературные данные новыми экспериментальными фактами, необходимыми для более детального изучения механизма электролитических периодических явлений.

Экспериментальная часть

Установка для электролиза собиралась по обычной схеме. Электролиз проводился в стеклянном сосуде емкостью 100 см³. Анодом служила покрытая электролитически толстым слоем кадмия платиновая проволока, согнутая в форме спирали. В центре спирали-анода с общей поверхностью 10 см² помещался катод из толстой платиновой проволоки с рабочей поверхностью, равной 0,82 см². Катод перед каждым измерением предварительно покрывался электролитически кадмием.

Катодный потенциал измерялся обычным компенсационным методом. В качестве электрода сравнения применялся каломельный полуэлемент. Все измерения, если нет специальных указаний, относятся к 20° С в покоящемся электролите. В качестве электролита применялся раствор сернокислого кадмия. Сернокислый кадмий и другие применявшиеся для опытов вещества были химически чистые.

Схема установки позволяла подавать на электроды электролитической ячейки любое напряжение и плавно регулировать поляризующий ток.

Периодические колебания катодного потенциала исследовались визуально по отклонению показания зайчика на шкале или фотографировались на фотобумаге, натянутой на барабан, вращающийся от моторчика. Применение автоматически регистрирующего прибора, быстро фиксирующего колебания потенциала, дало возможность установить действительный ход кривых изменений потенциала во времени.

Предварительно было установлено, что при электроосаждении кадмия из чистых растворов $CdSO_4$ различных концентраций при различных плотностях тока без введения в электролит коллоидных и поверхностно-активных добавок периодические явления на катоде не наблюдаются. Наблюдаемое в этих случаях изменение потенциала катода во времени аналогично описанному А. Г. Самарцевым [14] для случая выделения серебра из растворов $AgNO_3$. Через некоторое время после включения тока на катоде происходит весьма быстрое возрастание поляризации до некоторого ма-

ксимума, затем идет медленное понижение катодного потенциала до некоторой постоянной величины, не изменяющейся во времени. Обстоятельный анализ такого изменения потенциала во времени дали К. М. Горбунова и П. Д. Данков [15].

Совершенно другая картина наблюдается при электролизе растворов $CdSO_4$, содержащих коллоидные добавки. Так, например, при прибавлении к электролизуемому раствору $CdSO_4$ декстрина, начиная уже с самых малых его количеств, катодная поляризация заметно увеличивается, а при определенной плотности тока на катоде начинаются весьма характерные периодические явления. Характерной особенностью последних является самопроизвольное периодически повторяющееся через строго

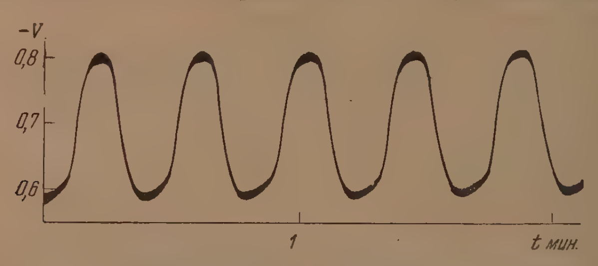


Рис. 1. Самопроизвольное периодическое изменение потенциала катода φ во времени

определенные промежутки времени изменение потенциала катода, силы тока в цепи и структуры электролитического осадка.

На рис. 1 приведена типичная кривая самопроизвольного периодического изменения катодного потенциала во времени, снятая в 0,1 *N* растворе сернокислого кадмия с добавкой 3 г/л декстрина. На оси ординат отложен потенциал катода, измеренный против насыщенного каломельного электрода, а на оси абсцисс — время. Как видно из рисунка, поляризация катода вначале медленно повышается, затем происходит резкий скачок потенциала до 0,8 V, после этого потенциал падает до его исходного значения — 0,5 V.

Необходимо подчеркнуть, что периодические явления на катоде имеют место лишь при строго определенной плотности тока. Если уменьшать или увеличивать плотность тока, периодические явления прекращаются, но их можно снова вызвать, установив необходимую плотность тока. При подходящей силе тока в некоторых случаях незатухающие периодические колебания потенциала продолжались весьма длительное время.

Наблюдая за поверхностью катода при электролизе, легко можно было заметить, что во время периодического колебания потенциала катода отложение металла на нем происходит чередующимися через определенные промежутки времени темными и светлыми слоями. Соответственно двум потенциалам выделения наблюдается образование двух различных видов структур электролитического осадка.

Рыхлый темный осадок кадмия выделяется при более отрицательном потенциале, практически совпадающем с потенциалом выделения цинка в опытах П. Ф. Михалева и А. Т. Ваграмяна, в то время как на нижних участках кривой $\varphi - t$ при менее отрицательном потенциале выделяется плотный блестящий кадмий. Отложение очередного слоя начинается снизу от углов и ребер и далее, как бы настилаясь, распространяется по всей поверхности катода.

Обращает на себя внимание почти полная тождественность всей совокупности явлений, наблюдаемых нами при электролизе $CdSO_4$, с тем, что наблюдали А. Т. Ваграмян и И. Ф. Михалев для электролитического осаждения Cd и Zn в присутствии коллоидов. Кривая $\varphi - t$ (рис. 1) в точности

совпадает с кривой, полученной П. Ф. Михалевым и А. Т. Ваграмяном при электролизе Cd — Zn.

Поскольку периодические явления, наблюдаемые на катоде при электролизе, возникают, повидимому, при предельном токе, а величина последнего, как известно, определяется концентрацией ионов в растворе, представляло интерес исследовать влияние концентрации соли кадмия на плотность тока, при которой возникают периодические явления. Для изучения были взяты 1,0; 0,5; 0,25; и 0,125 N растворы $CdSO_4$ с добавками декстрина (3 г/л). Опыты показали, что концентрация соли кадмия заметно не влияет на характер периодичности, но существенно влияет на плотность тока, при которой наступают периодические явления. Каждой концентрации соли соответствовала определенная плотность тока.

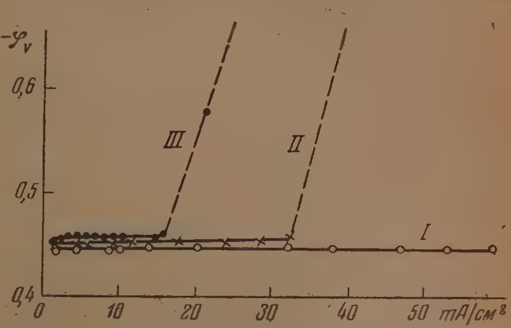


Рис. 2. Влияние концентрации $CdSO_4$ на величину плотности тока, при которой возникают периодические явления на катоде: I — 1 N $CdSO_4$, декстрина 3 г/л; II — 0,5 N $CdSO_4$, декстрина 3 г/л; III — 0,25 N $CdSO_4$, декстрина 3 г/л

Как видно из рис. 2, где представлены данные для трех концентраций (1; 0,5 и 0,25 N), с уменьшением концентрации соли кадмия предельный ток снижается. В том же направлении смещается и плотность тока, вызывающая периодические явления: с уменьшением концентрации $CdSO_4$ уменьшается плотность тока, при которой возникают периодические колебания потенциала катода. Следовательно, периодичность находится в прямой связи с предельной плотностью тока для ионов Cd''.

При сопоставлении наших опытных данных для растворов $CdSO_4$ с данными, полученными А. Т. Ваграмяном при электролизе растворов, содержащих совместно $CdSO_4$ и $ZnSO_4$, обнаруживается несовпадение плотностей тока, при которых наблюдаются периодические явления на катоде. Можно было предположить, что $ZnSO_4$, введенный в раствор при опытах А. Т. Ваграмяна, оказывает влияние на предельный ток, а следовательно, и на плотность тока, при которой наблюдается периодичность. Исходя из этого, можно было предположить, что аналогичное влияние будет оказывать введение индиферентных электролитов в электролизуемый раствор сернокислого кадмия.

С целью проверки этого предположения были поставлены опыты с растворами, содержащими кроме $CdSO_4$ и декстрина также сернокислый алюминий в качестве индиферентного электролита. Опыты показали (рис. 3), что сернокислый алюминий понижает предельный ток и периодические явления наступают при более низкой плотности тока, чем при его отсутствии. Аналогичное действие оказывает введение в раствор других электролитов с «индиферентным» катионом и одноименным анионом [(Na_2SO_4, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$].

Для дальнейшего выяснения причин периодических явлений, наблюдаемых при электролизе $CdSO_4$, мы перешли к изучению влияния величины pH на периодичность. В результате опытов было обнаружено, что на возникновение периодических явлений на катоде сильное влияние оказывает кислотность электролизуемого раствора; однако эта периодичность имеет место лишь в определенном интервале pH. В растворе pH$>$4,0—4,5 периодичность вообще не наблюдалась. После подкисления этих растворов серной кислотой до величины pH$<$4 также возникали периоди-

ческие колебания катодного потенциала. При большой же кислотности (pH = 1 и ниже) наблюдается лишь непродолжительная пульсация катодного потенциала и силы тока в цепи; однако величина периодов изменения катодного потенциала и явлений, с ним связанных, становится очень малой, так что индикаторные приборы не успевали принимать соответствующие значения, и точное определение катодного потенциала делалось невозможным.

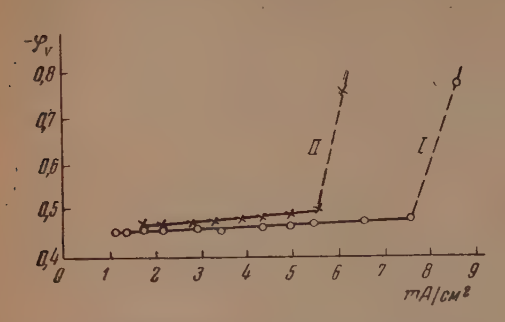


Рис. 3. Влияние $Al_2(SO_4)_3$ на плотность тока, на которой возникают периодические колебания потенциала катода: *I* — 0,125 *N* $CdSO_4$, декстрина 3 г/л; *II* — 0,125 *N* $CdSO_4$, 0,1 *N* $Al_2(SO_4)_3$, декстрина 3 г/л

Оптимальное значение pH, при котором происходят длительно не затухающие периодические колебания потенциала катода и силы тока, отличающиеся правильным ритмом и хорошей воспроизводимостью, во всех наших опытах было в пределах от 1 до 4. Изменение кислотности ванны в указанных пределах практически не влияет на амплитуду колебания потенциала, но несколько влияет на величину периодов. Как и следовало ожидать, при прочих равных условиях с повышением концентрации водородных ионов в растворе необходимо уменьшить силу тока, для того чтобы вызвать периодические явления на катоде. Такая зависимость, так же как и в случае введения сульфата алюминия различной концентрации, связана с понижением предельной плотности тока для ионов Cd^{++} и с ростом концентрации H^+-ионов (рис. 4).

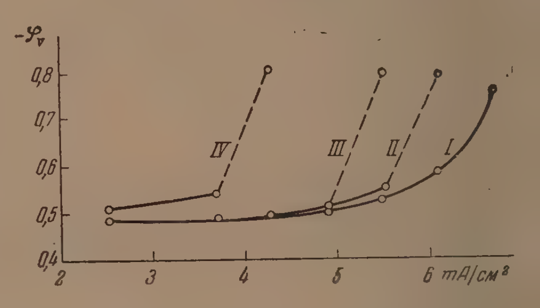


Рис. 4. Влияние pH на плотность тока, при которой наблюдаются периодические явления на катоде: *I* — pH = 4,0; *II* — pH = 3,43; *III* — pH = 2,28; *IV* — pH = 1,22

Эти опыты достаточно убедительно подтверждают, что периодические явления, наблюдаемые при электролизе на катоде, характерны для предельного тока и что факторы, влияющие на величину его, вызывают смещение плотности тока, при которой происходят периодические явления на катоде.

В соответствии с этим выводом следовало ожидать, что при повышении температуры периодическое изменение катодного потенциала будет наступать при большей плотности тока, так как при повышении температуры увеличивается предельный ток вследствие увеличения диффузии.

Наши опыты полностью подтвердили это предположение. В ванне состава: $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ — 0,1 *N*, декстрина — 3 г/л, при температуре 25° периодичность наступает при плотности тока, равной 6,1 mA/см², при 30° — 6,5 mA/см² и при 40° — 7,8 mA/см². Как уже было сказано выше, периодические явления имеют место лишь в присутствии декстрина. Многократные попытки получить периодические явления при электролизе солей кадмия при отсутствии декстрина не увенчались успехом. На основании этого факта есть полное основание сделать вывод, что непосредственной причиной возникновения описанных периодических явлений

служит наличие коллоидных и поверхностно-активных добавок в электролизуемом растворе, они имеют решающее значение.

С целью выяснения связи между процессом периодичности и природой вводимых добавок была проведена серия опытов по электролизу раствора $CdSO_4$ в присутствии различных добавок. Кроме декстрина были исследованы: кофеин, аланин, аспарагиновая кислота, агар-агар, желатина и др.

Опыты показали, что только в случае введения декстрина и кофеина возникают устойчивые периодические явления; однако в присутствии этих добавок не обнаружено какого-либо различия в величине амплитуды колебания катодного потенциала и в характере периодичности.

Суммируя полученные данные, мы должны при попытке объяснить механизм периодических явлений исходить из трех наблюденных нами фактов: 1) периодические явления наблюдаются только в присутствии коллоидных поверхностно-активных добавок и в их отсутствии не возникают; 2) периодические явления зависят от природы металла, от его электрохимического поведения (при электролизе солей кадмия наблюдается периодичность, между тем как при электролизе цинка ее нет); 3), периодические колебания потенциала катода и вся совокупность связанных с ним явлений имеют место при строго определенной плотности тока, равной предельной или не сильно отличающейся от нее.

Исходя из этих фактов, можно предположить адсорбционный механизм периодических явлений как наиболее вероятный.

При введении в растворы электролитов поверхностно-активных добавок спустя некоторое время на поверхности катода происходит рост поляризации во времени вследствие увеличения их адсорбции. Однако адсорбция добавок часто происходит при потенциалах, не слишком удаленных от точки нулевого заряда данного металла, как это показано в ряде обстоятельных работ советских электрохимиков. В таких случаях при потенциале нулевого заряда, где адсорбция максимальна, на поверхности катода образуется сплошной адсорбционный слой. Образование такого плотного, почти непроницаемого для разряжающихся ионов «адсорбционного» слоя поверхностно-активных органических соединений приводит к резкому снижению скорости электродного процесса. Как показали исследования М. А. Лошкарева [16], наблюдаемая при этом картина характеризуется наличием очень низкого «адсорбционного» предельного тока. Торможение электродного процесса и снижение предельного тока приводят к резкому повышению поляризации, и потенциал быстро достигает потенциала десорбции адсорбированных веществ с поверхности катода. Вследствие десорбции органических добавок истинная плотность тока резко снижается, ток становится непредельным и потенциал катода принимает исходное значение. В дальнейшем процесс периодически повторяется.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность члену-корр. АН СССР проф. Н. А. Изгарышеву за ценные советы и интерес к работе.

Выводы

1. Установлено, что при электроосаждении кадмия из растворов простых солей в присутствии декстрина и некоторых других органических коллоидных и поверхностно-активных добавок происходит самопроизвольное периодическое изменение потенциала катода, силы тока в цепи и структуры электролитического осадка.

2. В момент установившегося самопроизвольного периодического колебания потенциала катода восстановление ионов кадмия протекает при двух довольно сильно отличающихся потенциалах катода, которым соответствует два резко отличных друг от друга состояния поверхности катода. На нижних участках кривой поляризация — время ($\varphi - t$), при менее отрицательных потенциалах выделяется плотный блестящий кадмий между тем как при более отрицательных потенциалах выделяется рыхлый, темный осадок.

3. Периодическое колебание потенциала катода и вся совокупность связанных с ним явлений имеют место при строго определенной плотности тока, равной предельной или не сильно отличающейся от нее. Все факторы, снижающие предельный ток, снижают плотность тока, при которой возникают периодические явления на катоде.

4. Высказано предположение, что причиной периодических самопроизвольных колебаний потенциала является адсорбция добавки, приводящая к образованию на поверхности катода плотного адсорбционного слоя и его периодическое разрушение (десорбция) при достаточно отрицательных потенциалах электрода.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила
8.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Изгарышев и П. С. Титов, Журн. РФ-ХО, 49, 573, 1917.
2. М. А. Лошкарев, О. А. Есин, В. Сотникова, Журн. общ. химии, 9, 1412, 1939.
3. М. А. Лошкарев, В. Сотникова, А. А. Крюкова, Журн. физ. хим., 21, 219, 1947.
4. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 22, 805, 1948; 23, 209, 1949.
5. В. Сотникова и М. А. Лошкарев. Журн. общ. хим., 20, 755, 1950.
6. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд.-во АН СССР, Москва. 1950.
7. А. И. Левин, Рефераты докладов на Совещании по электрохимии, Изд-во АН СССР, Москва, 1950.
8. G. Grube, V. Reuss, Z. Elektrochem., 27, 45, 1921.
9. Г. Я. Тарасов, Сообщ. о научн. работ. ВХО им. Менделеева, 3, 43, 1946; Журн. общ. хим., 16, 1753, 1946.
10. R. Kremann, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, 122, 383, 1913.
11. П. П. Беляев, Коррозия, 5—6, 13, 1939.
12. П. Ф. Михалев, ДАН, 24, 899, 1939.
13. А. Т. Ваграмян, Журн. физ. хим., 22, 1496, 1948.
14. А. Г. Самарцев, Тр. Втор. конфер. по коррозии металлов, Изд.-во АН СССР, Москва, 1940.
15. К. М. Горбунова и П. Д. Данков, Усп. хим., 17, 710, 1948.
16. М. А. Лошкарев, Диссертация, Ивановск. хим.-техн. ин-т, 1948.

ФАЗОВЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ — ГАЗ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ. IV

И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова

Настоящая работа является продолжением проводимых нами исследований по фазовым и объемным соотношениям в системах жидкость — газ при высоких давлениях [1—3].

Фазовые соотношения в системах аммиак — азот и аммиак — водород изучены [4—5]. Однако для термодинамических расчетов необходимо располагать сведениями не только по фазовому, но и по объемному поведению этих систем [1]. В данной работе мы исследовали объемные соотношения в системах аммиак — азот и аммиак — водород при 25 и 50° С.

Экспериментальная установка, методика проведения опыта и очистка азота и водорода уже описаны [1].

Баллонный аммиак, содержавший значительное количество влаги, мы перегоняли через осушительную колонку с гранулированной щелочью и конденсировали сухой аммиак в металлическом мернике. Мерник присоединяли к экспериментальной установке и под давлением газа, азота или водорода передавливали жидкий аммиак в автоклав установки.

Для удобства работы с жидким аммиаком объем пьезометра был уменьшен до 15 см³: в пьезометр был вложен цилиндрический вкладыш из нержавеющей стали. Однако отбираемая проба содержала около 10 г аммиака, и обычные методы анализа на аммиак, например поглощение его серной кислотой, были для нас непригодны. Мы перегоняли аммиак из пьезометра в ампулы с навесками азотнокислого кальция, охлаждаемые жидким азотом *. Выделявшийся из раствора газ, как обычно, перекачивали ртутным насосом в газовые приемники. После измерения давления газа ампулы отъединяли от установки, надевали на них пришлифованные пробки, осторожно размораживали и взвешивали. Упругость пара аммиака над насыщенным раствором азотнокислого кальция в жидком аммиаке [6] при 20° С составляет 0,877 атм, и поэтому с таким раствором можно спокойно работать в стеклянной посуде. Для исключения потерь аммиака при размораживании ампул воздух, выходивший из ампулы, пропускался через титрованную серную кислоту. Однако уже первые опыты показали, что потери аммиака при этом составляли всего лишь от 0,001 до 0,005 г.

По объему пробы, весу аммиака и количеству выделившегося газа мы вычисляли состав раствора и его молярный объем (табл. 1—4).

Погрешность опытов мы оцениваем в 0,2%.

Таблица 1

Молярные объемы ненасыщенных растворов азота в жидком аммиаке при 25° С, см³

Давление, атм: 97,8		196		399		594		790	
$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V
0,000	27,90	0,000	27,61	0,000	26,90	0,000	26,40	0,000	25,92
0,473	27,86	0,136	27,46	0,739	26,91	1,58	26,66	2,42	26,25
0,625	27,87	0,138	27,44	0,968	27,00	2,28	26,67	3,54	26,51
0,783	27,89	0,591	27,61	1,07	27,13	3,42	27,01	3,85	26,56
0,858	27,94	1,16	27,74	1,47	27,22				
1,01	28,01	1,62	27,83	2,68	27,33				

* По предложению Д. С. Циклиса.

Таблица 2

Молярные объемы ненасыщенных растворов азота в жидком аммиаке при 50° С, см³

Давление, атм									
97,8		195		399		595		790	
$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V
0,000	29,51	0,000	28,98	0,000	28,15	0,000	27,44	0,000	26,78
0,185	29,65	1,34	29,55	1,01	28,47	1,20	27,86	1,06	27,13
0,295	29,71	2,33	29,95	1,87	28,86	4,08	28,56	2,73	27,51
1,34	30,23	2,73	30,15	3,18	29,06	4,28	28,64	3,78	27,77
				3,19	29,12	4,47	28,64	5,06	27,77
				3,31	29,16			6,62	27,88
				3,44	29,12				

Таблица 3

Молярные объемы ненасыщенных растворов водорода в жидком аммиаке при 25° С, см³

Давление, атм							
97,8		195		399		594	
$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V
0,000	27,90	0,000	27,61	0,000	26,90	0,000	26,40
0,054	27,94	0,782	28,00	0,935	27,29	1,04	26,68
0,465	28,09	1,38	28,10	1,95	27,55	2,05	26,79
0,769	28,29	1,65	28,20	2,38	27,53	2,67	26,91
						2,69	26,90

Таблица 4

Молярные объемы ненасыщенных растворов водорода в жидком аммиаке при 50° С, см³

Давление, атм							
97,8		195		399		594	
$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V
0,000	29,51	0,000	28,98	0,000	28,15	0,000	27,44
0,322	29,76	0,622	29,31	0,740	28,32	0,655	27,58
0,577	29,93	1,62	29,68	1,43	28,53	4,29	28,05
0,592	29,91	2,16	29,89	2,62	28,82		
0,633	30,01						

Молярные объемы жидкого аммиака при различных давлениях и температурах 25 и 50° С известны [7].

По данным табл. 1—4 мы вычисляли парциальные молярные объемы водорода и азота ($\overline{V}_{H_2}$ и $\overline{V}_{N_2}$), растворенных в жидком аммиаке (табл. 5 и 6). Результаты вычислений показали, что значения $\overline{V}_{H_2}$ и V_{N_2} не зависят от состава раствора.

Данные для 100° взяты из литературы [8].

В критической точке растворителя парциальный молярный объем растворенного вещества превращается в бесконечность. Критическая температура аммиака 132,9° С, критическое давление 112,3 атм. Парциальный молярный объем водорода резко возрастает при приближении к критической точке и уже при 100° С и давлении 100 атм равен 190 см³.

Таблица 5

Парциальные молярные объемы азота, растворенного в жидком аммиаке, см³

Давление, атм	$\overline{V}_{N_2}$	
	25° С	50° С
97,8	53,3	81,6
195	50,4	72,5
399	46,0	56,7
594	45,3	53,3
790	42,6	43,3

Таблица 6

Парциальные молярные объемы водорода, растворенного в жидком аммиаке, см³

Давление, атм	$\overline{V}_{H_2}$		
	25° С	50° С	100° С
97,8	75,3	103	190
195	62,5	75,7	98,7
399	53,6	53,4	62,1
594	45,2	41,1	51,5

Для вычисления растворимости азота и водорода в жидком аммиаке необходимо располагать сведениями о летучестях их в газовой фазе. Аммиак является растворителем, обладающим значительной упругостью пара, поэтому для расчета летучести азота и водорода нужно знать составы газовой фазы, находящейся в равновесии с жидким раствором. Такие данные имеются [9] лишь до 300 атм.

Определение растворимости жидкого аммиака в азоте и водороде при 25 и 50° С мы произвели на той же экспериментальной установке, на которой изучали растворимость и объемное поведение растворов газов в жидкостях под давлением. Линия отбора газовой фазы на анализ была целиком термостатирована. Газовую фазу отбирали в бюретку с ценой деления 0,05 см³ над ртутью и затем поглощали аммиак титрованной серной кислотой. Погрешность измерений не превышала 2% (табл. 7 и 8).

Таблица 7

Растворимость жидкого аммиака в водороде, % объемн.

Давление, атм	25° С	50° С
100	11,3	23,4
200	6,53	13,9
300	4,89	10,3
400	3,99	8,46
500	3,35	7,11
600	2,78	5,99

Таблица 8

Растворимость жидкого аммиака в азоте, % объемн.

Давление, атм	25° С	50° С
100	14,0	28,7
200	9,93	19,3
400	8,54	15,6
600	7,82	14,4
800	7,19	13,9

Летучести чистых азота и водорода известны [10].

По данным табл. 7 и 8 мы вычислили летучести азота и водорода по правилу Льюиса — Рендалла.

Зная зависимость от давления парциальных молярных объемов азота и водорода в растворах жидкого аммиака (табл. 5 и 6) и воспользовавшись литературными данными по растворимости этих газов в жидком аммиаке [4,5], мы применили к системам аммиак — азот и аммиак — водород урав-

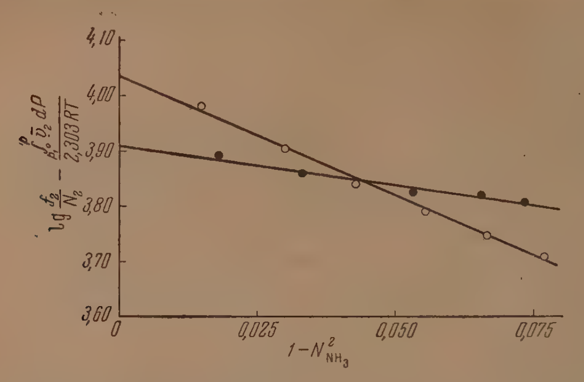


Рис. 1. Растворимость азота и водорода в жидком аммиаке при 25° С
○ — водород; ● — азот

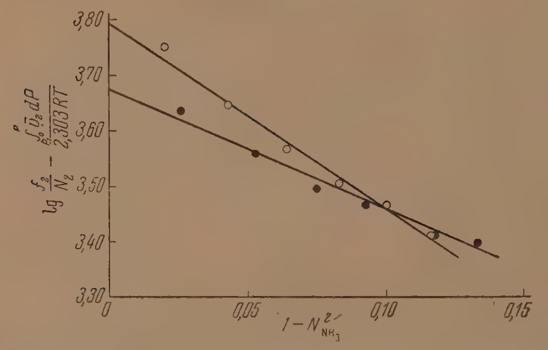


Рис. 2. Растворимость азота и водорода в жидком аммиаке при 50° С
○ — водород; ● — азот

нение для разбавленных растворов неэлектролитов (рис. 1 и 2) и по методу наименьших квадратов определили константы этого уравнения $K(P_1^\circ, T)$— коэффициент Генри при давлении насыщенного пара растворителя P_1° и $A(P, T)$ (табл. 9).

Таблица 9

Константа A и коэффициент Генри для азота и водорода, растворенных в жидком аммиаке

Газ	K атм/мол. доля		A см³ атм	
	25° С	50° С	25° С	50° С
Азот	8140	4720	82000	124000
Водород	10800	6220	243000	185000

Выводы

Исследовано объемное поведение растворов азота в жидком аммиаке при 25 и 50° С и давлениях от 100 до 800 атм и водорода в жидком аммиаке при тех же температурах и давлениях от 100 до 600 атм.

Вычислены парциальные молярные объемы азота и водорода в растворах жидкого аммиака при тех же условиях.

Измерена растворимость жидкого аммиака в азоте при 25 и 50° С и давлениях от 100 до 800 атм и в водороде при тех же температурах и давлениях от 100 до 600 атм.

Показано, что данные по фазовым и объемным соотношениям в системах аммиак — азот и аммиак — водород хорошо передаются уравнением для разбавленных растворов неэлектролитов. Вычислены значения констант этого уравнения — коэффициента Генри при давлении насыщенного пара растворителя $K(P_1^0, T)$ и $A\ (P, T)$ при 25 и 50° С.

Москва

Поступила
12.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова, Журн. физ. химии, 22, 111, 1948.
2. И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова, Журн. физ. химии, 24, 177, 1950.
3. И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова, Журн. физ. химии, 25, 577, 1951.
4. R. Wiebe a. V. L. Gaddy, Journ. Amer. Chem. Soc., 59, 1984, 1937.
5. R. Wiebe a. T. H. Tremearne, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 2357, 1934.
6. М. Зайденберг и А. А. Ильинская, Журн. хим. пром., 12, 683, 1935.
7. F. G. Keyes, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 965, 1931.
8. R. Wiebe a. T. H. Tremearne, Journ. Amer. Chem. Soc., 57, 2601, 1935.
9. И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова, Журн. физ. химии, 13, 1690, 1935.
10. W. E. Deming a. L. E. Shupe, Phys. Rev., 37, 638, 1931; 40, 848, 1932.

ОБЪЕМНОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ ГАЗОВЫХ РАСТВОРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ

Д. Ю. Гамбург

До последнего времени количественный расчет растворимости жидкостей в сжатых газах был невозможен из-за отсутствия данных по объемному поведению газовых растворов. Наоборот, об объемных соотношениях в газовых растворах качественно судили по данным о фазовых равновесиях. Так, И.Р. Кричевский [1] по данным о растворимости жидкостей в сжатых газах дал общую качественную картину зависимости $\overline{V}_2'$ — парциального молярного объема жидкости в ее бесконечно разбавленном растворе в сжатом газе — от давления.

Разработанная автором методика [2] позволяет получать данные $p - \overline{V}_2' - T - n$ для газовых растворов и определять зависимость $\overline{V}_2'$ от давления.

Изучению подверглись системы: азот — метанол при температурах 30, 50 и 75°C и давлениях от 50 до 1500 атм и азот — бензол при тех же температурах и давлениях от 50 до 900 атм. Для этих систем определена зависимость парциальных молярных объемов метанола и бензола, растворенных в сжатом азоте, от давления.

Полученные данные представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Парциальный молярный объем метанола, растворенного в сжатом азоте, см³/моль

°C \ p, атм	49,4	97,8	291	485	775	1450
30	250	98	60	25	36	37
50	340	110	—	—	—	—
75	350	150	60	—	—	—

Таблица 2

Парциальный молярный объем бензола, растворенного в сжатом азоте, см³/моль

°C \ p, атм	49,4	97,8	291	485	872
30	225	85	45	55	70
50	260	105	55	70	—
75	350	185	60	80	—

Зависимость $\overline{V}_2'$ от давления (рис. 1,2) представляет кривые с минимумом и точкой перегиба. Такой ход кривой $p - \overline{V}_2'$ полностью соответствует ходу кривой растворимости бензола (метанола) в азоте.

Как нами уже было указано [2] при описании методики определения парциальных молярных объемов жидкостей, растворенных в сжатых газах, эта методика наряду с объемными измерениями дает возможность проводить и фазовые измерения, т. е. мы определяли одновременно и $\bar{V}_2'$ для бензола в азоте, и растворимость бензола в сжатом азоте по перелому кривой, где моли поданного бензола отложены против приращения объема системы в см³.

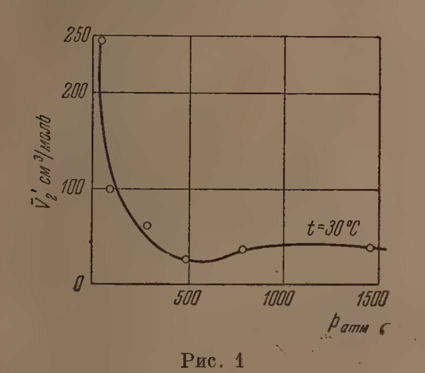


Рис. 1

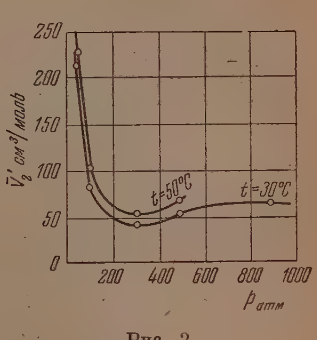


Рис. 2

В табл. 3 представлены данные по растворимости бензола в азоте, полученные методом измерения парциальных молярных объемов. Полученные значения сравниваются с данными по растворимости, определенными динамическим методом.

Таблица 3

Растворимость бензола в сжатом азоте, молярные доли

p, атм / °C	49,4		97,8		291,0		485,0	
	Метод * п. м. о.	Динамич. метод	Мет. п. о. м.	Динамич. метод	Метод п. м. о.	Динамич. метод	Метод п. м. о.	Динамич. метод
30	0,00573	0,00542	—	0,00535	0,00834	0,00790	0,0124	0,0119
50	0,0131	0,0132	—	0,0103	0,0125	0,0130	—	0,0194
75	0,0306	0,0286	—	0,0208	0,0227	0,0226	—	0,0324

* Метод п. м. о. обозначает метод парциальных молярных объемов.

Как видно из приведенной таблицы, расхождение между экспериментальными данными, полученными динамическим методом и методом измерения парциальных молярных объемов, не превышает 5%.

Выводы

1. Измерены парциальные молярные объемы бензола и метанола, растворенных в сжатом азоте при температурах 30, 50 и 75° С и давлениях от 50 до 1500 атм.

2. По концу однофазного равновесия при определении парциальных молярных объемов определена растворимость бензола в азоте, и полученные данные сравнены с растворимостью бензола, определенной динамическим методом.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность И. Р. Кричевскому за советы при проведении настоящего исследования.

Москва

Поступила
14.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях; Госхимиздат, 1946.
2. Д. Ю. Гамбург, Журн. физ. химии, 24, 272, 1950.
3. И. Р. Кричевский и Д. Ю. Гамбург, Журн. физ. химии, 17, 215, 1943.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ВЯЗКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ РАСТВОРОВ ИОДИСТОГО КАДМИЯ В МЕТИЛОВОМ СПИРТЕ ПРИ КОМНАТНЫХ И НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

С. И. Скляренко, И. В. Смирнов и М. Г. Жукова

Изучение электропроводности, вязкости и плотности растворов иодистого кадмия в метиловом спирте при 20, 30 и 40° [1] показало, что зависимости как молекулярной электропроводности, так и относительной вязкости этой системы от состава, а также и от температуры почти не отличаются от экспоненциальных. Вместе с тем было установлено наличие изломов на прямых, выражающих зависимость логарифма относительной вязкости от состава (при 11,5% мол. CdJ_2), а также вогнутости на изотерме удельной электропроводности для 20°, отсутствующей на изотерме для 40°. Эти особенности диаграмм состав — удельная электропроводность и состав — логарифм вязкости были истолкованы как признаки наличия химического взаимодействия в данной системе.

Известны случаи, когда при достаточно высоких температурах система не обнаруживает признаков химического взаимодействия, а при низких температурах кривые состав—свойство позволяют не только установить наличие, но и найти точный состав образующегося химического соединения. Примером может послужить система нитробензол — бромистый алюминий, изученная М. А. Клочко в широком интервале температур [2].

В настоящей работе мы попытались окончательно выяснить, образуется ли в системе иодистый кадмий — метиловый спирт химическое соединение и какого именно состава. Для этого были исследованы электропроводность, вязкость и плотность растворов иодистого кадмия в метиловом спирте при 30, 20, 10, 0, —7 и —15° С.

Рис. 1. Удельная электропроводность растворов иодистого кадмия в метиловом спирте; ● — данные первого исследования [1]; ○ — результаты настоящей работы

Очистка и проверка исходных веществ, а также измерения и анализ растворов производились так же, как и в предыдущей работе [1].

Были исследованы растворы 13 концентраций. Все они приготовлялись при 20° и содержали при этой температуре 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0; 2,25; 2,5; 2,75; 3,0 и 3,25 моля иодистого кадмия в литре. Кроме того, при 0° и при —7° проводились измерения с раствором, содержавшим 2,375 моля/л. При низких температурах концентрированные растворы иодистого кадмия в метиловом спирте являются пересыщенными. Это делает невозможным измерение вязкости для растворов, содержащих более 10 молярных процентов иодистого кадмия, так как при протекании таких растворов через капилляр вискозиметра из них выпадают осадки, покрывающие стенки капилляра.

Результаты измерений удельной электропроводности, относительной вязкости и плотности, а также вычисленные по ним значения молекулярной электропроводности и «исправленной молекулярной электропроводности» приводятся в табл. 1—6.

Как видно из рис. 1, результаты измерений, проведенных при 30 и 20°, хорошо согласуются с данными первого исследования [1].

Таблица 1

Электропроводность, вязкость и плотность растворов иодистого кадмия в метиловом спирте при 20°

Концентрация			Плотность d г/см³	Вязкость (относит.) η/η_{CH_3OH}	Удельная электропроводность $\varkappa\cdot10^3$, ом⁻¹ см⁻¹	Молекулярная электропроводность λ, ом⁻¹ см²	«Исправленная электропроводность» $\lambda_{испр}$
вес %	моль/л	мол. %					
10,49	0,25	1,02	0,873	1,17	2,84	11,36	13,29
19,26	0,50	2,04	0,951	1,39	5,26	10,52	14,62
26,72	0,75	3,09	1,028	1,66	6,66	8,88	14,74
33,00	1,00	4,13	1,110	1,97	8,03	8,03	15,82
38,50	1,25	5,19	1,189	2,32	8,62	6,90	16,00
43,33	1,50	6,27	1,268	2,77	8,73	5,82	16,12
47,51	1,75	7,34	1,349	3,29	8,59	4,91	16,15
51,51	2,00	8,50	1,422	3,92	7,80	3,90	15,29
55,05	2,25	9,69	1,495	4,66	7,01	3,12	14,52
58,25	2,50	10,91	1,570	5,66	6,62	2,65	14,99
61,23	2,75	12,14	1,645	6,86	6,26	2,28	15,61
63,92	3,00	13,42	1,719	8,72	5,62	1,87	16,33
66,24	3,25	14,65	1,797	11,40	5,08	1,56	17,82

Таблица 2

Электропроводность, вязкость и плотность растворов иодистого кадмия в метиловом спирте при 30°

Концентрация		Плотность d, г/см³	Вязкость (относит.) η/η_{CH_3OH}	Удельная электропроводность $\varkappa\cdot10^3$, ом⁻¹ см⁻¹	Молекулярная электропроводность λ, ом⁻¹ см²	«Исправленная электропроводность» $\lambda_{испр}$
вес. %	мол. %					
10,49	1,02	0,861	1,15	3,28	13,28	15,27
19,26	2,04	0,942	1,34	6,01	12,15	16,28
26,72	3,09	1,017	1,58	7,62	10,26	16,21
33,00	4,13	1,102	1,87	8,70	8,79	16,44
38,50	5,19	1,178	2,19	9,58	7,73	16,93
43,33	6,27	1,258	2,61	9,81	6,59	17,20
47,51	7,34	1,334	3,05	9,66	5,57	16,99
51,51	8,50	1,407	3,61	9,16	4,62	16,68
55,05	9,69	1,484	4,18	8,53	3,83	16,01
58,25	10,91	1,557	5,00	8,15	3,29	16,45
61,23	12,14	1,630	6,06	7,61	2,79	16,91
63,92	13,42	1,700	7,57	7,22	2,43	18,40
66,24	14,65	1,779	9,40	6,64	2,06	19,36

Удельная электропроводность (рис. 1) имеет максимальное значение при всех температурах для растворов, содержащих 6—7 мол. % иодистого кадмия, причем максимум электропроводности при понижении температуры несколько сдвигается в сторону больших концентраций. Вогнутость

Таблица 3

Электропроводность, вязкость и плотность растворов иодистого кадмия в метиловом спирте при 10°

Концентрация		Плотность d, г/см³	Вязкость (относит.) η/η_{CH_3OH}	Удельная электропроводность $\varkappa \cdot 10^3$, ом⁻¹ см⁻¹	Молекулярная электропроводность λ, ом⁻¹ см²	«Исправленная электропроводность» $\lambda_{испр}$
вес. %	мол. %					
10,49	1,02	0,885	1,23	2,54	10,04	12,35
19,26	2,04	0,966	1,51	4,59	9,08	13,71
26,72	3,09	1,038	1,84	6,01	7,93	14,59
33,00	4,13	1,119	2,24	7,17	7,10	15,90
38,50	5,19	1,196	2,75	7,88	6,25	17,19
43,33	6,27	1,276	3,27	8,01	5,30	17,33
47,51	7,34	1,358	3,72	7,46	4,22	15,70
51,51	8,50	1,431	4,40	6,88	3,41	15,00
55,05	9,69	1,507	5,30	6,21	2,73	14,47
58,25	10,91	1,582	6,48	5,50	2,18	14,13
61,23	12,14	1,655	8,00	5,27	1,90	15,20
63,92	13,42	1,729	10,20	4,78	1,58	15,75
66,24	14,65	1,807	13,41	4,10	1,25	16,76

Таблица 4

Электропроводность, вязкость и плотность растворов иодистого кадмия в метиловом спирте при 0°

Концентрация		Плотность d, г/см³	Вязкость (относит.) η/η_{CH_3OH}	Удельная электропроводность $\varkappa \cdot 10^3$, ом⁻¹ см⁻¹	Молекулярная электропроводность λ, ом⁻¹ см²	«Исправленная электропроводность» $\lambda_{испр}$
вес. %	мол. %					
10,49	1,02	0,893	1,30	2,28	8,93	11,61
19,26	2,04	0,972	1,66	4,01	7,85	13,03
26,72	3,09	1,049	2,04	5,33	6,97	14,22
33,00	4,13	1,127	2,45	6,32	6,22	15,24
38,50	5,19	1,208	2,93	6,90	5,43	15,91
43,33	6,27	1,287	3,50	7,12	4,67	16,35
47,51	7,34	1,368	4,18	6,73	3,79	15,84
51,51	8,50	1,445	4,94	6,22	3,06	15,11
55,05	9,69	1,523	6,00	5,25	2,29	13,74
56,67	10,29	1,561	6,60	5,00	2,07	13,66
58,25	10,91	1,598	7,30	4,95	1,95	14,23
61,23	12,14	1,676	9,16	4,82	1,72	15,75
63,92	13,42	1,753	11,96	4,35	1,42	16,98
66,24	14,65	1,831	16,53	3,60	1,09	18,02

изотермы удельной электропроводности в интервале концентраций от 8 до 12 мол.% иодистого кадмия, едва заметная на изотерме для 30°, с понижением температуры становится все более резкой и ниже 0° переходит в четкий минимум. Минимум электропроводности на изотермах —7 и —15° отвечает 10,5—11 мол.% иодистого кадмия.

Зависимость молекулярной электропроводности от состава при 30° почти точно экспоненциальная. С понижением температуры отклонения от экспоненциальной зависимости резко возрастают, причем на кривой $\lg\lambda$ — состав при температурах —7 и —15° появляется резкий излом, отвечающий 10,5—11 мол. % иодистого кадмия.

Зависимость относительной вязкости от состава при 20 и 30° почти не отличается от экспоненциальной, причем прямые $\lg\eta$ — состав дают

Таблица 5

Электропроводность, вязкость и плотность растворов иодистого кадмия в метиловом спирте при —7°

Концентрация		Плотность d, г/см³	Вязкость (относит.) η/η_{CH_3OH}	Удельная электропроводность $\varkappa \cdot 10^3$, ом⁻¹ см⁻¹	Молекулярная электропроводность λ, ом⁻¹ см⁻²	«Исправленная электропроводность» $\lambda_{испр}$
вес. %	мол. %					
10,49	1,02	0,898	1,34	1,78	6,93	9,28
19,26	2,04	0,977	1,72	3,00	5,82	10,01
26,72	3,09	1,054	2,20	3,98	5,17	11,37
33,00	4,13	1,135	2,75	4,65	4,55	12,51
38,50	5,19	1,211	3,30	5,02	3,94	13,00
43,33	6,27	1,292	4,02	5,15	3,37	13,55
47,51	7,34	1,371	4,87	5,12	2,88	14,02
51,51	8,50	1,454	6,00	4,98	2,44	14,64
55,05	9,69	1,532	7,36	4,18	1,82	13,40
56,67	10,29	1,572	8,20	3,40	1,40	11,48
58,25	10,91	1,611	9,30	2,97	1,16	10,79
61,23	12,14	1,687	12,10	3,10	1,10	13,31
63,92	13,42	1,763	17,32	3,00	0,976	16,91
66,24	14,65	1,841	32,64	2,68	0,805	26,27

Таблица 6

Электропроводность, вязкость и плотность растворов иодистого кадмия в метиловом спирте при — 15°

Концентрация		Плотность d, г/см³	Вязкость (относит.) η/η_{CH_3OH}	Удельная электропроводность $\varkappa \cdot 10^3$, ом⁻¹ см⁻¹	Молекулярная электропроводность λ, ом⁻¹ см⁻²	«Исправленная электропроводность» $\lambda_{испр}$
вес. %	мол. %					
10,49	1,02	0,903	1,39	1,65	6,35	8,83
19,26	2,04	0,983	1,89	2,33	4,58	8,66
26,72	3,09	1,058	2,40	2,98	3,84	9,22
33,00	4,13	1,142	3,00	3,52	3,39	10,17
38,50	5,19	1,222	3,72	3,70	2,88	10,72
43,33	6,27	1,300	4,55	3,96	2,58	11,74
47,51	7,34	1,381	5,66	3,98	2,22	12,57
51,51	8,50	1,460	7,20	3,58	1,74	12,53
55,05	9,69	1,542	9,21	2,91	1,555	11,56
58,25	10,91	1,620	—	1,97	0,765	—
61,23	12,14	1,700	—	2,00	0,705	—
63,92	13,42	1,778	—	1,95	0,629	—
66,24	14,65	1,856	—	1,67	0,498	—

изломы при 11,5—12 мол. % иодистого кадмия. При более низких температурах зависимость вязкости от состава значительно отличается от экспоненциальной. Графики $\lg \eta$ — состав, для 10°, 0° и —7° представляют собой плавные S-образные кривые.

Температурная зависимость молекулярной электропроводности (рис. 2) при температурах выше 0° для растворов, содержащих до 10 мол. % иодистого кадмия, близка к экспоненциальной. Для более концентрированных

растворов отклонения от простой экспоненциальной зависимости значительны. При температуре 0° на графиках зависимости $\lg\lambda$ от $\frac{1}{T}$ для всех концентраций имеют место резкие изломы.

Зависимость относительной вязкости от температуры (рис. 3) для разбавленных растворов (до 3—4 мол. %) близка к экспоненциальной во всем изученном интервале температур. Для более концентрированных растворов эта зависимость является экспоненциальной лишь при температурах выше 0°. При 0° на графике $\lg\eta - \frac{1}{T}$ имеет место излом тем более резкий, чем выше концентрация раствора.

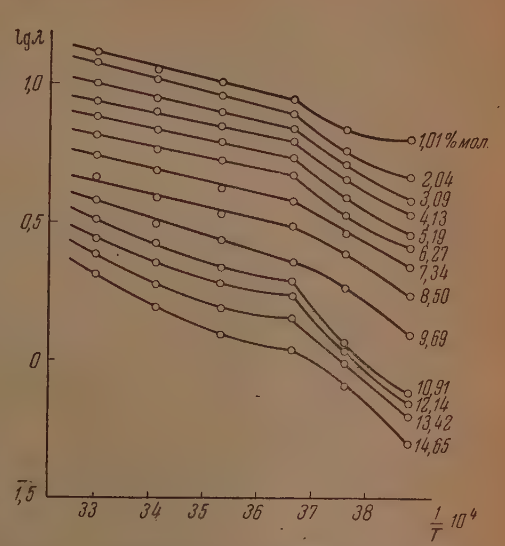


Рис. 2. Зависимость логарифма молекулярной электропроводности от обратной величины абсолютной температуры

«Исправленная молекулярная электропроводность» обнаруживает весьма запутанную зависимость как от состава, так и от температуры.

В процессе работы с растворами иодистого кадмия в метиловом спирте было замечено, что при хранении многие из них желтеют. Интенсивность окраски и время ее появления зависят от концентрации раствора. Наиболее интенсивной оказалась окраска раствора, содержащего 10,9 мол.% иодистого кадмия, появившаяся после 25—30 суток хранения. Растворы, менее концентрированные, медленнее приобретают окраску и притом менее интенсивную. Растворы, содержавшие более 10,9 мол.% иодистого кадмия, даже при хранении в течение года существенно не изменяли своей окраски. Окрасившийся в желтый цвет раствор был проверен на содержание в нем свободного иода. Оказалось, что он не содержит свободного иода (не вызывает посинения крахмала).

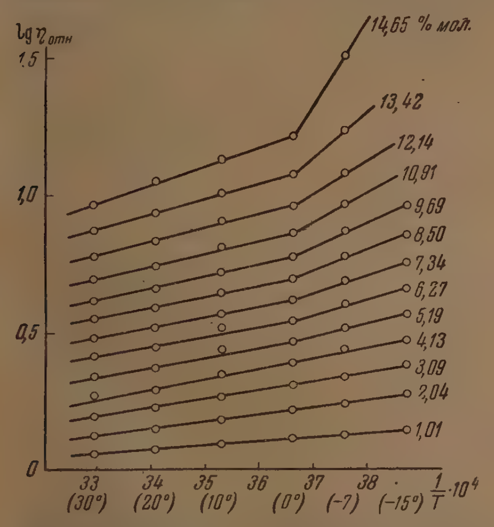


Рис. 3. Зависимость логарифма относительной вязкости от обратной величины абсолютной температуры

Для раствора, содержащего 10,9 мол.% иодистого кадмия, были произведены измерения электропроводности через 2, 14 и 40 суток после его приготовления. Оказалось, что изменение окраски раствора не сопровождается изменением электропроводности.

Желтый раствор, содержавший 10,9 мол. % иодистого кадмия, был подвергнут упариванию в открытых стаканах при комнатной температуре и при температуре ниже нуля (от —10° до —15°). Упариванием при температуре ниже нуля удалось получить яркожелтый кристаллический осадок. Осадок был отделен от жидкости отсасыванием, а затем навеска его была высушена до постоянного веса. Оказалось, что состав осадка приблизительно отвечает составу $CdJ_2 \cdot 8CH_3OH$. Упариванием раствора при комнатной температуре получить осадок такого состава не удалось (получались осадки более бедные CH_3OH).

Выводы

На основании рассмотрения вида изотерм и политерм электропроводности и вязкости, а также наблюдений над поведением растворов иодистого кадмия в метиловом спирте при их хранении и упаривании, можно сделать следующие выводы.

1. В системе иодистый кадмий — метиловый спирт образуется определенное соединение состава $CdJ_2 \cdot 8CH_3OH$.

2. Наличие и состав этого соединения подтверждаются существованием четких минимумов на изотермах удельной электропроводности для температур —7 и —15° С. Наличие изломов на изотермах $\lg \eta$ для 20, 30 и 40°, отвечающих 11,5 мол. % иодистого кадмия, также, несомненно, связано с образованием соединения в системе.

3. Соединение $CdJ_2 \cdot 8CH_3OH$ устойчиво и может быть выделено в кристаллическом виде при температурах ниже 0°. Таким образом, система иодистый кадмий — метиловый спирт при температурах ниже нуля относится к рациональным системам.

4. С превращением системы из иррациональной в рациональную связано изменение характера температурной зависимости электропроводности и вязкости и появление изломов на графиках зависимости $\lg \lambda$ и $\lg \eta$ от $\frac{1}{T}$ при 0°.

5. «Исправленная молекулярная электропроводность» обнаруживает запутанную зависимость от состава и от температуры и хуже отражает состояние системы и наличие химического взаимодействия в ней, чем электропроводность и вязкость, как таковые.

Энергетический институт
им. В. М. Молотова
Москва

Поступила
14.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Скляренко и И. В. Смирнов, Журн. физ. химии, 25, 181, 1951.
2. М. А. Клочко, Изв. АН СССР, сер. химич., вып. 3, 641. 1937.

ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СЛОЖНЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ ОТ ИХ СОСТАВА

А. А. Аппен, К. А. Шишов и С. С. Каялова

Поверхностное натяжение силикатных расплавов является свойством, оказывающим влияние на целый ряд производственных процессов.

Авторами было предпринято исследование, имевшее целью выяснить некоторые общие закономерности изменения поверхностного натяжения силикатных расплавов (на границе с воздухом), в зависимости от их состава. Было измерено поверхностное натяжение 120 специально приготовленных силикатных расплавов, имеющих различные составы, выражаемые общими формулами: $x\mathrm{Me_2O}\cdot y\mathrm{MeO}\cdot z\mathrm{SiO_2}$ и $x\mathrm{Me_2O}\cdot y\mathrm{MeO}\cdot k\mathrm{Me}_m\mathrm{O}_n\cdot z\mathrm{SiO_2}$ При этом нас интересовали расплавы, содержащие не менее 50 молярных % SiO_2. Кроме того, исследовалось влияние ряда добавок окислов и солей на поверхностное натяжение одного и того же исходного расплава. Большинство из исследованных нами расплавленных силикатов при охлаждении застывало в виде стекла.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Поверхностное натяжение определялось по усовершенствованному методу веса капель, в принципе описанному одним из нас ранее. В качестве сосуда для образования капель мы пользовались специальной платинородиевой воронкой. Кончик воронки, на котором образовывались капли, имел следующие размеры: наружный диаметр 4,93 мм, диаметр отверстия 2,95 мм. Подробный критический обзор существующих в настоящее время методов определения поверхностного натяжения силикатных расплавов можно найти в предыдущих работах [1, 2]. Теория метода веса капель еще не является полностью разработанной, и в практике существует несколько разновидностей этого метода, приводящих при расчете к различным результатам. Все же метод веса капель может считаться пригодным для точных расчетов в варианте, разработанном Гаркинсом и Брауном [3]. Согласно последним, поверхностное натяжение может быть точно вычислено по формуле:

$$\sigma = \frac{mg}{2\pi r}\Phi \text{ дин/см};\quad \Phi = f\left(\frac{V^{1/3}}{r}\right), \qquad (1)$$

где m — вес капли, r — радиус основания капли, V — объем оторвавшейся капли.

Поправочный множитель Ф призван учитывать тот факт, что никогда не отрывается от основания вся капля, часть ее всегда остается. Достоверность формулы (1) достаточно проверена на различных невязких жидкостях. Возникает вопрос, в какой мере она применима для расчета поверхностного натяжения силикатных расплавов и как зависит от вязкости объем остающейся части капли? Вопрос может быть решен путем сравнения фотоснимков капель различной вязкости в момент, предшествующий отрыву, и после отрыва. С этой целью нами была применена киносъемка процесса отрыва капли. Киносъемка показала, что отношение предельного объема висящей капли к объему остатка незначительно зависит от вязкости до тех пор, пока вязкость не достигнет таких величин, при которых падающая капля вытягивает за собой грубые нити.

Это происходит при очень больших вязкостях, порядка нескольких тысяч пуаз. Тонкие нити, подобные паутине, практически не сказываются на результатах. Следовательно, формула (1) пригодна для вычисления поверхностного натяжения не слишком вязких расплавов.

Опыт показал, что метод веса капель в этих случаях действительно дает результаты, хорошо совпадающие с данными, полученными по другим достоверным методам.

Величины r и m, входящие в формулу (1), легко определимы, но точное определение V связано с весьма большими трудностями. Задача упрощается благодаря тому, что точного определения V не требуется, ибо V входит в формулу под знаком кубического корня. В наших случаях, при определении V с точностью до 12—15%, коэффициент Ф,

а следовательно, и σ вычисляется с точностью до 1%. С достаточным приближением объем V может быть определен, исходя из плотности испытуемых стекол в застывшем состоянии. Этот способ и был принят в нашей работе, причем мы пользовались данными, характеризующими плотность закаленных капель.

Важным фактором, влияющим на точность работы, является время образования капель. Скорость образования капель регулировалась нами посредством конусообразной пробочки, которая может закрывать отверстие воронки. Пробочка соединяется проволокой с микрометрическим винтом. При помощи винта можно поднимать или опускать пробочку, создавая тем самым различную скорость истечения расплава. В начальный период образования капель мы допускали быстрое истечение, но в надлежащий момент, предшествующий отрыву, почти полностью закрывали отверстие. Благодаря этому исключалось влияние скорости истечения на вес капель, хотя сам опыт выполнялся достаточно быстро. Большей частью на получение одной капли требовалось времени около 10—15 мин. Некоторые трудности встречаются при измерении σ таких расплавов, которые содержат легколетучие компоненты (B_2O_3, PbO и др.). Время образования капель таких расплавов должно быть максимально сокращено. Это достигается умением экспериментатора избрать наиболее выгодный момент для закрытия отверстия воронки.

Источником ошибки в работе может явиться также сильно выраженное явление смачивания. В некоторых, правда, редких случаях, явление смачивания проявляется настолько резко, что во время опыта происходит всползание расплава вверх по боковой наружной стенке каплеобразующей трубки. При этом радиус основания капли возрастает на толщину приставшего к стенке слоя расплава, и вес капли оказывается соответственно завышенным. Чтобы избежать этих ошибок, надо внимательно наблюдать за процессом каплеобразования. Капля имеет правильный вес, если радиус основания капли равен внешнему радиусу каплеобразующей трубки. Поэтому при появлении бокового смачивания, требующего для своего развития некоторого времени, опыт должен прекращаться. Возможно также внесение приблизительных поправок к весу капель.

Поверхностное натяжение расплавов определялось нами в большинстве случаев при одной температуре, преимущественно при 1300°. Регистрация и автоматическая регулировка температуры в печи осуществлялись при помощи платино-платинородиевой термопары и автоматического потенциометра.

Следует отметить, что нами была предпринята также попытка использовать кинематографический метод для определения поверхностного натяжения расплавов, который, в свое время, был успешно испытан Т. К. Молодым и П. Павловым [4] на невязких жидкостях. Наша попытка, однако, не принесла результатов, так как на кривых изменения параметров отрывающейся капли вязкого расплава не представляется возможным найти точки, соответствующие предельному моменту равновесия капли.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Влияние замены компонентов и больших изменений в составе на поверхностное натяжение силикатных расплавов

Силикатные составы, подлежащие исследованию, приготовлялись путем сплавления шихты в платиновом тигле в лабораторной электропечи. Во время варки применялось интенсивное размешивание расплава при помощи платиновой мешалки, вращающейся со скоростью 100—200 об/мин. Этим обеспечивалось достижение высокой однородности расплавов. Для составления шихты применялись чистые реактивы, а кремнезем вводился в виде горного хрусталя или очищенного кварца.

Контрольные определения состава многих сплавленных нами силикатов методом химического анализа показали, что между синтетическими и аналитическими составами нет существенных различий. Обычно эти различия лежат в пределах точности анализа. Поэтому почти всюду составы принимаются по синтезу.

Результаты измерений поверхностного натяжения расплавов даются в табл. 1 в столбце $\sigma_{изм}$.

Литиевые составы имеют гораздо более высокое поверхностное натяжение, чем натриевые. Калиевые составы характеризуются особенно низкой величиной поверхностного натяжения. Такого рода закономерное изменение поверхностного натяжения наблюдается во всех случаях и имеет общее значение.

Таким образом, поверхностное натяжение силикатных расплавов резко

Таблица 1

Изменение поверхностного натяжения σ силикатных расплавов в зависимости от их состава и сравнение вычисленных и измеренных значений σ при температуре 1300°, в дин/см

Состав расплава в молярных %	$\sigma_{изм}$	$\sigma_{выч}$	$\sigma_{выч} - \sigma_{изм}$ в %
26 Li_2O 74 SiO_2	322	331	+2,8
36 Li_2O 64 SiO_2	334	347	+3,9
16 Na_2O 84 SiO_2	290	291	+0,3
36 Na_2O 64 SiO_2	291	292	+0,3
16 K_2O 84 SiO_2	234	—	—
36 K_2O 64 SiO_2	215	—	—
16 Na_2O 20 Li_2O 64 SiO_2	320	323	+0,9
16 Na_2O 20 K_2O 64 SiO_2	236	—	—
16 Na_2O 20 BeO 64 SiO_2	312	311	−0,3
16 Na_2O 20 MgO 64 SiO_2	348	337	−3,2
16 Na_2O 20 CaO 64 SiO_2	335	335	0
16 Na_2O 20 SrO 64 SiO_2	334	331	−0,9
16 Na_2O 20 BaO 64 SiO_2	329	327	−0,6
16 Na_2O 20 ZnO 64 SiO_2	327	323	−1,2
16 Na_2O 20 CdO 64 SiO_2	318	319	+0,3
20,0 Na_2O 13,3 BeO 66,7 SiO_2	304	304	0
20,0 Na_2O 13,3 MgO 66,7 SiO_2	322	322	0
17,9 Na_2O 25,0 BeO 57,1 SiO_2	313	316	+0,9
17,9 Na_2O 25,0 MgO 57,1 SiO_2	353	348	−1,4
17,9 Na_2O 25,0 CaO 57,1 SiO_2	338	346	+2,4
17,9 Na_2O 25,0 SrO 57,1 SiO_2	341	341	0
17,4 Li_2O 17,4 BeO 65,2 SiO_2	337	335	−0,6
17,4 Na_2O 17,4 BeO 65,2 SiO_2	276	308	+11,6
17,4 K_2O 17,4 BeO 65,2 SiO_2	262	—	—
17,4 Li_2O 17,4 MgO 65,2 SiO_2	359	358	−0,3
17,4 Na_2O 17,4 MgO 65,2 SiO_2	334	331	−0,9
17,4 K_2O 17,4 MgO 65,2 SiO_2	290	—	—
17,4 Li_2O 17,4 CaO 65,2 SiO_2	357	356	−0,3
17,4 Na_2O 17,4 CaO 65,2 SiO_2	324	329	+1,5
17,4 K_2O 17,4 CaO 65,2 SiO_2	262	—	—
17,4 Li_2O 17,4 SrO 65,2 SiO_2	360	353	−2,0
17,4 Na_2O 17,4 SrO 65,2 SiO_2	323	326	+0,9
17,4 K_2O 17,4 SrO 65,2 SiO_2	259	—	—
5,9 Li_2O 19,8 BaO 74,3 SiO_2	345	335	−2,9
11,2 Li_2O 18,7 BaO 70,1 SiO_2	345	342	−0,9
17,4 Li_2O 17,4 BaO 65,2 SiO_2	353	349	−1,1
22,1 Li_2O 16,4 BaO 61,5 SiO_2	350	355	+1,4
5,9 Na_2O 19,8 BaO 74,3 SiO_2	333	326	−2,1
11,2 Na_2O 18,7 BaO 70,1 SiO_2	322	324	+0,6
17,4 Na_2O 17,4 BaO 65,2 SiO_2	320	322	+0,6
22,1 Na_2O 16,4 BaO 61,5 SiO_2	306	320	+4,6
5,9 K_2O 19,8 BaO 74,3 SiO_2	297	—	—
11,2 K_2O 18,7 BaO 70,1 SiO_2	267	—	—
17,4 K_2O 17,4 BaO 65,2 SiO_2	261	—	—
22,1 K_2O 16,4 BaO 61,5 SiO_2	235	—	—

ВЫВОДЫ

1. Измерено поверхностное натяжение на границе с воздухом примерно 150 специально приготовленных силикатных расплавов разнообразного состава при температуре 1300 или 1400°.

2. Качественно выявлены в основных чертах некоторые общие закономерности, связывающие поверхностное натяжение сложных силикатных расплавов с их составом.

3. Показано, что в частных сучаях, а именно в ограниченной (количественно и качественно), но широкой области составов, возможен расчет поверхностного натяжения силикатных расплавов по обычному принципу аддитивности.

Академия Наук СССР
Институт химии силикатов
Ленинград

Поступила
17.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аппен, Труды ГОИ, вып. 110, 1938.
2. G. Keppeler u. A. Albrecht, Glastechr. Ber., 18 (№ 8, 9, 10), 1940.
3. W. Harkins a. F. Brown, Journ. Amer. Chem. Soc., 41, 499, 1919.
4. Т. К. Молодый и П. Павлов, Изв. АН СССР, 14, 242, 1920.
5. A. Badger, C. Parmelee a. A. Williams, Journ. Amer. Ceram. Soc., 20, 325, 1937.
6. C. Amberg, Journ. Amer. Ceram. Soc., 29, 87, 1946.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАФЕНИЛГЕРМАНИЯ И АНАЛИЗ СТРУКТУР ТЕТРАФЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ

И. Г. Исмаилзаде

Кристаллы тетрафенильных соединений $C(C_6H_5)_4$, $Si(C_6H_5)_4$, $Ge(C_6H_5)_4$, $Sn(C_6H_5)$ и $Pb(C_6H_5)_4$ были исследованы Джорджем [1], который установил принадлежность этих кристаллов к тетрагональной сингонии, определил их элементарные ячейки и пространственную группу. Однако Джордж не смог расшифровать структуры этих кристаллов, сделав при этом неправильный вывод, что для всех пяти изоморфных кристаллов оси фенильных групп молекул $Me(C_6H_5)_4$ повернуты относительно осей X и Y на угол $\varphi = 45°$. Позже Джиокомелло [2] пытался расшифровать кристаллические структуры $Si(C_6H_5)_9$, $Sn(C_6H_5)_4$ и $Pb(C_6H_5)_4$, но ему удалось только грубо определить один из параметров структур φ, причем для последнего кристалла им было получено неверное значение $\varphi = 0$. Структуры этих кристаллов были определены Г. С. Ждановым и автором настоящей статьи [3]. Кристаллическая структура первого члена указанных выше соединений $C(C_6H_5)_4$ недавно была расшифрована Сэмшном и Мак-Лэклэном [4].

Таким образом из пяти кристаллов этой группы не расшифрованными до сих пор оставался кристалл тетрафенилгермания $Ge(C_6H_5)_4$, структура которого также характеризуется двумя параметрами: φ — угол поворота молекулы $Ge(C_6H_5)_4$ около оси z, и ψ — угол поворота фенильных групп около линии связи Ge — C, отсчитываемый относительно положения, при котором фенильное кольцо образует с плоскостью XY угол $\eta = 35°16'$.

Расшифровка структуры $Ge(C_6H_5)_4$

Кристалл $Ge(C_6H_5)_4$, как и другие гомологи этого ряда, принадлежит тетрагональному классу симметрии D_{4h}—$4/mmm$, пространственная группа $D_{2d}^4 - P\bar{4}2\ c$. Размеры элементарной ячейки $a = 11{,}600$ kX; $C = 6{,}850$ kX [1]. По отношению к атомам германия решетка объемноцентрированная.

Расшифровка структуры этого кристалла произведена нами только методом геометрического анализа, причем было принято, что тетраэдрический радиус атома германия $r_{Ge} = 1{,}22$ kX, расстояние C — C в бензольном кольце равно 1,39 kX, расстояние C — H — 1,08 kX.

Тетраэдрический радиус атома углерода соответствует электронной конфигурации sp^3 и равен $r_C = 0{,}77$ kX. Однако в бензольном кольце углеродные атомы находятся в sp^2-состоянии, где один s-электрон и два p-электрона образуют три σ-связи, лежащие в одной плоскости, под углом 120° друг к другу. Таким образом, в бензольном кольце углеродные атомы не обладают тетраэдрической симметрией, и, следовательно, атомный радиус углерода, связанного с центральным атомом Ge, вообще говоря, должен отличаться на небольшую величину от тетраэдрического атомного радиуса r_C — 0,77 kX. Имеющиеся в литературе данные показывают что при sp^2-состоянии происходит уменьшение тетраэдрического радиуса углерода на 0,03—0,04 kX, и поэтому в связях Ge — C для углеродного атома нами принято $r_C = 0{,}73$ kX.

Рассмотрение двух соседних молекул $Ge(C_6H_5)_4$, и сидящих в узлах решетки показывает, что (рис. 1) при $\psi = 0$ и совпадении линий связи Ge — C, с осью X, т. е. $\varphi = 0$, наиболее близкими оказываются водородные атомы H_{4A} и H_{4B}, находящиеся в параположениях.

поверхностное натяжение (обычно более низкое, чем соответствующие силикаты, содержащие любые другие из вышеперечисленных катионов).

Иные взаимоотношения между поверхностным натяжением и составом наблюдаются также в расплавах, содержащих катионы группы железа. Поверхностное натяжение слегка падает в ряду:

$$Fe^{2+} \rightarrow Co^{2+} \rightarrow Ni^{2+},$$

т. е. в том же направлении, в каком уменьшаются и радиусы катионов.

Особое положение среди окислов двухвалентных металлов занимает окись свинца, которая сильно понижает поверхностное натяжение. Такой же способностью среди окислов, почти неограниченно растворяющихся в силикатных расплавах и относящихся к числу наиболее важных компонентов силикатов, обладают K_2O и B_2O_3. Все силикатные расплавы, содержащие в своем составе существенные количества этих окислов, характеризуются значительно пониженным поверхностным натяжением ($<$300 дин/см).

В обратном направлении наиболее сильное действие сказывает Al_2O_3. Работа с алюмосиликатными расплавами весьма осложняется большими экспериментальными трудностями из-за высокой вязкости таких расплавов. Все же достаточно ясно видно, что алюмосиликатным расплавам свойственно в сравнимых условиях самое высокое поверхностное натяжение.

В целом, изменение поверхностного натяжения силикатных расплавов в зависимости от состава подчиняется определенным, более или менее отчетливо выраженным закономерностям. Это позволило одному из нас классифицировать компоненты по их влиянию на поверхностное натяжение расплавов, на три группы и вывести для поверхностно-неактивных компонентов (I группа) усредненные парциальные числовые характеристики $\bar{\sigma}_i$, при помощи которых возможен расчет поверхностного натяжения расплавов по их составу по формуле:

$$\sigma_{\text{распл}} = \sum \bar{\sigma}_i \gamma_i \text{ дин/см}, \qquad (2)$$

где γ_i — молярные доли компонентов в расплаве.

В данном случае формула (2) является аддитивной, поскольку величины $\bar{\sigma}_i$ принимаются постоянными.

Нами был выполнен такой расчет поверхностного натяжения расплавов, не содержащих компонентов II и III групп. Результаты расчета приведены в табл. 1, в столбце $\sigma_{\text{выч}}$; в последнем столбце таблицы показана разность между вычисленными и измеренными значениями σ, выраженная в процентах.

Если исключить один случай, для которого данные эксперимента и расчета по неизвестным причинам расходятся весьма резко, то средняя точность расчета по всем остальным составам выражается цифрами: +1,9—1,2%.

Учитывая неизбежные ошибки эксперимента (порядка $\pm 1\%$), становится очевидным, что в общем правило аддитивности довольно хорошо оправдывается для расплавов, образованных из поверхностно-неактивных компонентов. При этом область исследованных составов была значительной: содержание кремнезема изменялось от 50 до 84 мол. %, а содержание других окислов от 0 до 25 мол. %.

Влияние малых добавок некоторых окислов и солей на поверхностное натяжение силикатных расплавов

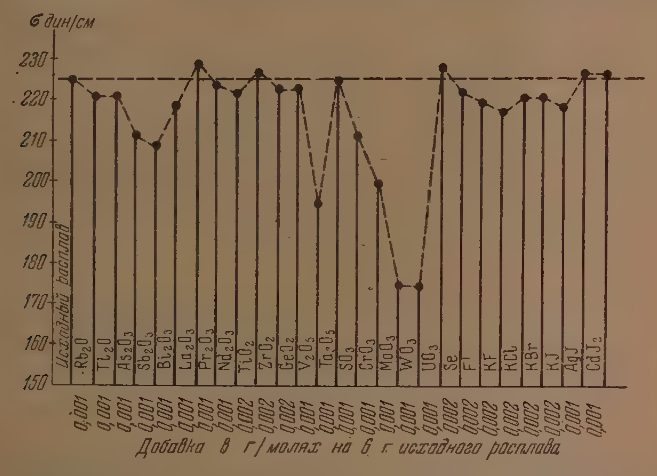
Изучение влияния малых добавок окислов и солей на поверхностное натяжение силикатных расплавов представляет интерес с точки зрения выявления веществ, способных резко понижать поверхностное натяжение. Известные, в настоящее время по

этому вопросу данные [1, 5, 6], были получены, главным образом, при исследовании натриевокремнеземных и натриево-известковокремнеземных расплавов как исходных объектов для введения добавок. В настоящей работе мы избрали другой объект для введения добавок, а именно, калийно-свинцовокремнеземное стекло следующего состава (в вес. %): SiO_2 — 33,8%, PbO — 62,0%, K_2O — 4,2%. Расплавы такого типа характеризуются повышенной растворяющей способностью по отношению к многим труднорастворимым соединениям.

Навеска стекла (6 г) растиралась в порошок в ступке до состояния пудры. Затем к навеске добавлялось испытуемое вещество в количестве 0,001 или 0,002 г/молей, и смесь вновь тщательно растиралась пестиком для наилучшего смешения. Полученная смесь пересыпалась в воронку, служившую для выполнения самого эксперимента и вместе с воронкой вводилась в нагретую печь. Для достижения гомогенности расплава последний сначала спускался в форме капель через воронку, затем полученные капли вновь измельчались в порошок; эксперимент проводился лишь после повторной плавки порошка.

Результаты опытов представлены ниже на рисунке.

Как видим, поверхностное натяжение исходного расплава удается понизить в наиболее значительной степени лишь при добавлении таких веществ, которые мало растворимы в расплаве и не летучи. К таковым прежде всего относятся Cr_2O_3 (и CrO_3), MoO_3, WO_3, V_2O_5. Эти компоненты



Влияние малых добавок некоторых окислов и солей на поверхностное натяжение калийно-свинцово-кремнеземного расплава при 1200°

способны создавать устойчивый при высоких температурах адсорбционный слой на поверхности расплава. Известно, что они сильно понижают поверхностное натяжение и других силикатных расплавов, имеющих иные составы. Названные окислы могут считаться типичными поверхностно-активными веществами.

С меньшей повторяемостью ведут себя такие компоненты, как As_2O_3, Sb_2O_3, SO_3, ибо последние сравнительно летучи, а степень их летучести при одинаковых температурных условиях зависит от состава исходного расплава.

Легко испаряющиеся или разлагающиеся соединения, как то: хлориды, бромиды, иодиды не могут проявить, в большой мере, своего активного действия на границе расплав — воздух. Однако на границе силикатного расплава с парами галогенидов явления должны резко изменяться.

Значительного повышения поверхностного натяжения расплавов при введении добавок ни в одном случае не наблюдается. Это согласуется с известными закономерностями в поведении растворов.

ВЫВОДЫ

1. Измерено поверхностное натяжение на границе с воздухом примерно 150 специально приготовленных силикатных расплавов разнообразного состава при температуре 1300 или 1400°.

2. Качественно выявлены в основных чертах некоторые общие закономерности, связывающие поверхностное натяжение сложных силикатных расплавов с их составом.

3. Показано, что в частных сучаях, а именно в ограниченной (количественно и качественно), но широкой области составов, возможен расчет поверхностного натяжения силикатных расплавов по обычному принципу аддитивности.

Академия Наук СССР
Институт химии силикатов
Ленинград

Поступила
17.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аппен, Труды ГОИ, вып. 110, 1938.
2. G. Keppeler u. A. Albrecht, Glastechr. Ber., 18 (№ 8, 9, 10), 1940.
3. W. Harkins a. F. Brown, Journ. Amer. Chem. Soc., 41, 499, 1919.
4. Т. К. Молодый и П. Павлов, Изв. АН СССР, 14, 242, 1920.
5. A. Badger, C. Parmelee a. A. Williams, Journ. Amer. Ceram. Soc., 20, 325, 1937.
6. C. Amberg, Journ. Amer. Ceram. Soc., 29, 87, 1946.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАФЕНИЛГЕРМАНИЯ И АНАЛИЗ СТРУКТУР ТЕТРАФЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ

И. Г. Исмаилзаде

Кристаллы тетрафенильных соединений $C(C_6H_5)_4$, $Si(C_6H_5)_4$, $Ge(C_6H_5)_4$, $Sn(C_6H_5)$ и $Pb(C_6H_5)_4$ были исследованы Джорджем [1], который установил принадлежность этих кристаллов к тетрагональной сингонии, определил их элементарные ячейки и пространственную группу. Однако Джордж не смог расшифровать структуры этих кристаллов, сделав при этом неправильный вывод, что для всех пяти изоморфных кристаллов оси фенильных групп молекул $Me(C_6H_5)_4$ повернуты относительно осей X и Y на угол $\varphi = 45°$. Позже Джиокомелло [2] пытался расшифровать кристаллические структуры $Si(C_6H_5)_9$, $Sn(C_6H_5)_4$ и $Pb(C_6H_5)_4$, но ему удалось только грубо определить один из параметров структур φ, причем для последнего кристалла им было получено неверное значение $\varphi = 0$. Структуры этих кристаллов были определены Г. С. Ждановым и автором настоящей статьи [3]. Кристаллическая структура первого члена указанных выше соединений $C(C_6H_5)_4$ недавно была расшифрована Сэмшном и Мак-Лэклэном [4].

Таким образом из пяти кристаллов этой группы не расшифрованными до сих пор оставался кристалл тетрафенилгермания $Ge(C_6H_5)_4$, структура которого также характеризуется двумя параметрами: φ — угол поворота молекулы $Ge(C_6H_5)_4$ около оси z, и ψ — угол поворота фенильных групп около линии связи Ge — C, отсчитываемый относительно положения, при котором фенильное кольцо образует с плоскостью XY угол $\eta = 35°16'$.

Расшифровка структуры $Ge(C_6H_5)_4$

Кристалл $Ge(C_6H_5)_4$, как и другие гомологи этого ряда, принадлежит тетрагональному классу симметрии D_{4h}—$4/mmm$, пространственная группа $D_{2d}^4 - P\bar{4}2\ c$. Размеры элементарной ячейки $a = 11{,}600$ kX; $C = 6{,}850$ kX [1]. По отношению к атомам германия решетка объемноцентрированная.

Расшифровка структуры этого кристалла произведена нами только методом геометрического анализа, причем было принято, что тетраэдрический радиус атома германия $r_{Ge} = 1{,}22$ kX, расстояние C — C в бензольном кольце равно 1,39 kX, расстояние C — H — 1,08 kX.

Тетраэдрический радиус атома углерода соответствует электронной конфигурации sp^3 и равен $r_C = 0{,}77$ kX. Однако в бензольном кольце углеродные атомы находятся в sp^2-состоянии, где один s-электрон и два p-электрона образуют три σ-связи, лежащие в одной плоскости, под углом 120° друг к другу. Таким образом, в бензольном кольце углеродные атомы не обладают тетраэдрической симметрией, и, следовательно, атомный радиус углерода, связанного с центральным атомом Ge, вообще говоря, должен отличаться на небольшую величину от тетраэдрического атомного радиуса r_C — 0,77 kX. Имеющиеся в литературе данные показывают что при sp^2-состоянии происходит уменьшение тетраэдрического радиуса углерода на 0,03—0,04 kX, и поэтому в связях Ge — C для углеродного атома нами принято $r_C = 0{,}73$ kX.

Рассмотрение двух соседних молекул $Ge(C_6H_5)_4$, и сидящих в узлах решетки показывает, что (рис. 1) при $\psi = 0$ и совпадении линий связи Ge — C, с осью X, т. е. $\varphi = 0$, наиболее близкими оказываются водородные атомы H_{4A} и H_{4B}, находящиеся в параположениях.

Расчет показывает, что при $\varphi = 0$ расстояние $H_{4A} - H_{4B}$ равно 2,10 kX, что заметно меньше величины удвоенного межмокулярного взаимодействия водородного атома $2r_H = 2,40$ kX, т. е. для этого кристалла $\varphi = 0$ невозможно. Ввиду взаимного отталкивания атомов H_{4A} и H_{4B} молекулы

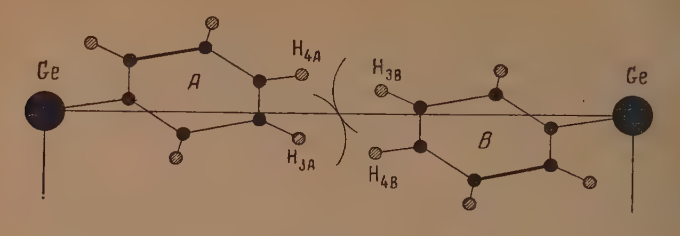


Рис. 1

A и B поворачиваются около оси $\bar{4}$ на некоторый угол φ, обеспечивающий $H_{4A} - H_{4B} \geqslant 2,4$ kX. Однако положение фенильных групп с $\psi = 0$ энергетически невыгодно, так как это приводит к их слабому взаимодействию в решетке кристалла. Поэтому фенильные кольца поворачиваются около линии связи Ge — C на угол ψ, обеспечивающий тесное их соприкосновение. При таком повороте сближаются водородные атомы H_{3A} и H_{3B}, связанные с третьими углеродными атомами, и поэтому для кристалла будет возможно только то значение угла ψ, при котором расстояние $H_{3A} - H_{3B}$ окажется не меньше $2r_H = 2,40$ kX.

В табл. 1 приведены расстояния $H_{4A} - 4_{4B}$ и $H_{3A} - H_{3B}$, рассчитанные для различных значений параметров φ и ψ.

Таблица 1

Расстояния $H_{3A} - H_{3B}$ в kX

φ	ψ					
	35°	40°	45°	50°	55°	$H_{4A} - H_{4B}$
5°	3,66	3,38	3,08	2,80	2,50	2,29
8°	3,20	2,95	2,66	2,40	2,15	2,57
10°	2,93	2,68	2,42	2,15	1,95	2,78

На рис. 2 видно, что $\varphi = 6°30'$ и $\psi = 54°$. Расстояния между плоскостями двух соседних фенильных групп определяются формулой:

$$d = c \cdot \cos\eta \cos\psi,$$

где c — период решетки по оси z; $\eta = 35°16'$; Тогда для $\psi = 54°$, $d = 3,30$ kX. Как известно, расстояние между ароматическими кольцами равно 3,4 kX, а для $\psi = 52°30'$ $d = 4$ kX. Следовательно, окончательно можно сказать, что в кристалле $Ge(C_6H_5)_4$ $\varphi = 6°30' - 7°$ и $\psi = 52°30'$.

Координаты шести независимых атомов углерода при $\varphi = 7°$, $\psi = 52°30'$ и Ge — C = 1,95 kX приведены в табл. 2.

Проекция элементарной ячейки $Ge(C_6H_5)_4$ на плоскость XY изображена на рис. 3.

Анализ структур кристаллов $C(C_6H_5)_4$, $Si(C_6H_5)_4$, $Ge(C_6H_5)_4$; $Sn(C_6H_5)_4$; $Pb(C_6H_5)_4$

При расшифровке кристаллических структур $Si(C_6H_5)_4$ $Sn(C_6H_5)_4$ и $Pb(C_6H_5)_4$ было установлено, что с увеличением атомного веса централь-

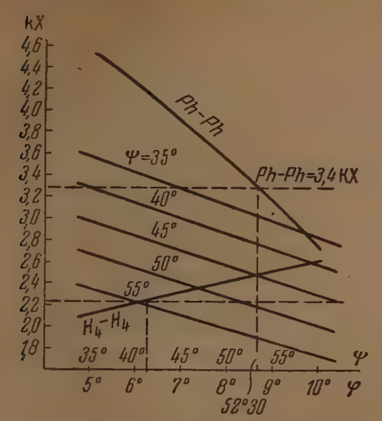


Рис. 2. Расстояния Ph—Ph, H_{3A}—H_{3B} и H_{4A}—H_{4B} для кристалла $Ge(C_6H_5)_4$

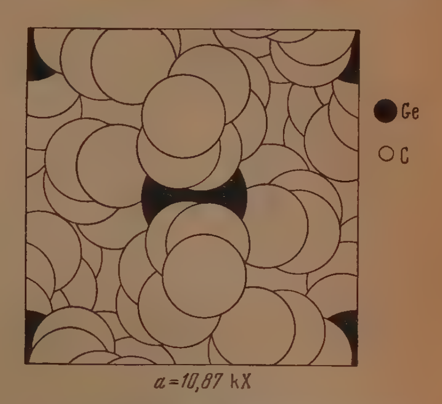


Рис. 3. Проекция элементарной ячейки кристалла $Ge(C_6H_5)_4$ на плоскость XY

ного атома величина угла φ слегка уменьшается, тогда как угол поворота фенильных групп ψ возрастает (3). Однако такая закономерность не является общим для всех членов этого ряда кристаллов. Действительно, первый член ряда — кристалл тетрафенилметана параметры $\varphi = 7°30'$ и $\psi = 55°$ [4]*, а для тетрафенилгермания, как нами показано выше, $\varphi = 7°$ и $\psi = 52°30'$.

Таблица 2

	X	Y	Z
C_1	0,136	0,0167	0,164
C_2	0,240	—0,0338	0,365
C_3	0,337	—0,0219	0,480
C_4	0,331	$0,040_5$	0,398
C_5	0,225	0,091	0,198
C_6	0,131	$0,079_5$	0,0817

В табл. 3 приведены найденные из ряда электронной плотности $\rho(XY)$ и вычисленные методом геометрического анализа параметры кристаллических решеток тетрафенильных соединений, причем в последнем столбце числитель показывает расстояния между плоскостями двух соседних фенильных групп, рассчитанные по данным проекций электронной плотности, а знаменатель — те же расстояния, принятые при геометрическом анализе (см. стр. 1142).

Как видно из табл. 3, для кристаллов $C(C_6H_5)_4$ и $Pb(C_6H_5)_4$ имеется удовлетворительное согласие между данными ряда электронной плотности и геометрического анализа. Исключение составляет $Si(C_6H_5)_4$ и частично $Sn(C_6H_5)_4$. Рассмотрим $Si(C_6H_5)_4$. При переходе от $C(C_6H_5)_4$ к $Si(C_6H_5)_4$ происходит увеличение длины связей M — C на 1,17 kX — 0,77 kX = =0,40 kX, а следовательно, опасные водородные атомы H_{3A} и H_{3B} сближаются на величину $2\cdot0{,}40\cos\varphi\cdot\cos 35°16' = 0{,}648$ kX, в то время как период a решетки $Si(C_6H_5)_4$ удлиняется только на 11,30 kX — 10,87 kX = =4,3 kX (табл. 4). Таким образом, в итоге происходит сближение наиболее ближестоящих атомов H_{3A} — H_{3B} на 0,22 kX, что исключает воз-

* Следует отметить, что Сэмин и Мак-Лэклэн угол $\psi = 55°$ отсчитывают от вертикальной плоскости, проходящей через ось Z, что неверно, так как $\psi = 55°$ относительно того положения фенильные кольца, при котором оно составляет с плоскостью XY угол $\eta = 35°16'$.

Таблица 3

Кристалл	Из ряда ρ (XY) φ	Из ряда ρ (XY) ψ	Из геометрич. анализа φ	Из геометрич. анализа ψ	Расстояния $(C_6H_5)-(C_6H_5)$
$C(C_6H_5)_4$	7°30′	55°	6°30′ 7°30′	55°	3,4/3,4
$Si(C_6H_5)_4$	7°	40°	8°	45°	4,4/4,1
$Ge(C_6H_5)_4$	—	—	7°	52°30′	— /8,4
$Sn(C_6H_5)_4$	7°	44°	6°30′	51°20′	3,8/3,4
$Pb(C_6H_5)_4$	6°30′	50°	5°30′	50°30′	3,4/3,4

можность поворота фенильных колец на угол $\psi > 45°$, благодаря чему расстояние между плоскостями двух соседних фенильных колец увеличивается от обычного 3,4 kX до 4,1 (по данным ряда 4,4) kX.

Разница между углами ψ, найденным из ряда и вычисленным из геометрического анализа для кристалла $Si(C_6H_5)_4$ составляет 5° и для $Sn(C_6H_5)_4$ 7°. Однако едва ли можно объяснить ее только ошибкой построения ряда электронной плотности, которая не превышает величину 2—3°. Этот вопрос, повидимому, требует дальнейшего изучения.

При переходе от решетки $Si(C_6H_5)_4$ к $Ge(C_6H_5)_4$ имеет место обратная картина: соответственно увеличению атомных радиусов Ge период решетки увеличивается на 0,22 kX, благодаря чему водородные атомы H_{3A} и H_{3B} удаляются друг от друга.

Таблица 4

	Тетраэдрич. атомн. радиус в kX	Удвоенная разность — атомных радиусов на плоскость XY	Увеличение периода a в kX	Разность в kX
C	0,77	—	—	—
Si	1,17	0,650	0,43	+0,220
Ge	1,22	0,081	0,30	—0,220
Sn	1,40	0,294	0,250	+0,044
Pb	1,46	0,097	0,328	—0,230

Это, в свою очередь, позволяет фенильным кольцам повернуться на больший угол и обуславливает уменьшение угла φ. Поэтому угол ψ для $Ge(C_6H_5)_4$ больше такового решетки $Si(C_6H_5)_4$ на 7°30′.

Переход от $Ge(C_6H_5)_4$ к $Sn(C_6H_5)_4$ вызывает в общем сближение атомов H_{3A} и H_{3B} на 0,044 kX, чем и объясняется уменьшение угла ψ для $Sn(C_6H_5)_4$ на 1°.

При переходе от $Sn(C_6H_5)_4$ к $Pb(C_6H_5)_4$ атомы H_{3A} и H_{3B} хотя и удаляются друг от друга на 0,23 kX, но увеличение, как это следовало бы ожидать, угла ψ не может иметь место из-за короткости периода $Pb(C_6H_5)_4$ по оси c, ибо при $c = 6,55$ kX только для $\psi = 50°30'$ расстояние между плоскостями двух соседних фенильных колец равно общеизвестному расстоянию 3,4 kX.

Теперь следует остановиться на величинах периода по оси c. Как известно [1,3], по мере увеличения атомного веса центральных атомов молекул $Me(C_6H_5)_4$ величина периода c уменьшается. Это вызвано, тем что по мере увеличения атомного веса центрального атома отталкивание водородных атомов фенильных групп H_{3A}, H_{3B} и H_{4A}, H_{4B} вызывает соответствующее изменение периодов по осям X и Y. Тогда при сравнительно

незначительном увеличении суммарных объемов центральных атомов, объем решетки увеличивается значительно; следовательно, коэффициент упаковки кристаллической решетки заметно уменьшится. Укорачивание периода по оси c по мере увеличения размера центрального атома обусловлено плотной упаковкой атомов в кристаллической решетке, благодаря чему коэффициенты упаковки рассматриваемых нами всех пяти тетрафенильных кристаллов остаются практически постоянными, равными 0,74—0,71. Этим доказывается несостоятельность утверждения Сэмшна и Мак-Лэклэна [4] о том, что структура кристалла $C(C_6H_5)_4$ является неплотной упаковкой.

Необходимо еще остановиться на интересном факте, обнаруженном Г. С. Ждановым и нами при расшифровке структуры кристалла тетрафенил кремния [3]. На построенной проекции электронной плотности $\rho(XY)$ этого кристалла все фенильное кольцо относительно положения, отвечающего правильному тетраэдрическому углу $Si\langle^{C}_{C}$ 109°28′, сдвинуто по направлению к атому Si на величину 0,11—0,15 kX. Укорачивание проекции связи Si — C на 0,11 kX мы объясняли, главным образом, деформацией правильного тетраэдрического угла $Si\langle^{C}_{C}$ на 5—6° *. Если принять для атома углерода атомный радиус $r_C = 0{,}73$ kX, то изменение правильного тетраэдрического угла доходит до величиины 4,0—4,5°.

Укорачивание проекции расстояний $C_{цент} — C_{Ph}$ имеет место и в кристалле $C(C_6H_5)_4$ [4]. По данным проекции электронной плотности $\rho(XY)$ расстояние $C_{цент} — C_{Ph}$ получено равным 14,7 kX. Однако авторы, принимая это расстояние равным 1,49 kX, укорачивание длины связи $C_{цент} — C_{Ph}$ всецело объясняют изменением атомного радиуса углеродного атома, связанного с центральным атомом. Нам кажется, что и в кристалле $C(C_6H_5)_4$ имеет место деформация правильного тетраэдрического угла $C\langle^{C}_{C}$, величина которого по данным ряда $\rho(XY)$ равна

$$\gamma = 180° - 2\arccos\frac{1{,}20}{1{,}50} = 180° - 2{,}37° = 106°,$$

т. е. отличается от правильного тетраэдрического угла на 3°30′.

Выводы

1. Методом геометрического анализа расшифрована структура кристалла $Ge(C_6H_5)_4$, параметры которого $\varphi = 6°30' - 7°$, $\psi = 52°30'$.

2. Произведен полный анализ структур всех пяти тетрафенильных кристаллов C, Si, Ge, Sn, Pb и выдвинута идея, что в кристалле $C(C_6H_5)_4$ имеет место деформация валентных углов $C\langle^{C}_{C}$ на 3°30′.

Академия Наук Азербайджанской ССР
Институт нефти
Баку

Поступила
18 VII. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. George, Proc. Roy. Soc., A, 113, 583, 1927.
2. G. Giocomello, Gazz. chem. Italiano, 684, 22, 1938.
3. Г. С. Жданов и И. Г. Исмаилзаде, ДАН, 68, 95, 1949.
4. H. T. Sumsion a. McLachlan, Acta Cryst., 3, 217, 1950.

* Так как в $Si(C_6H_5)_4$ атом кремния имеет электронную конфигурацию sp^3, что отвечает его тетраэдрической валентности, тетраэдрический атомный радиус Si должен остаться неизменным.

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ПАР + ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМАХ ИЗ ТРЕХ НЕОГРАНИЧЕННО РАСТВОРИМЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Н. Д. Литвинов

Используя частный интеграл уравнения Дюгема — Маргулеса, описанный ранее [1], было исследовано равновесие между жидкостью и паром при 25° в следующих тройных смесях:

1) хлороформ + ацетон + сероуглерод;
2) хлороформ + ацетон + метилаль.

Поскольку данный метод расчета равновесия позволяет рассчитывать смесь любого состава и не требует соблюдения каких-либо особых условий, вроде пересечения разрезов, то удобно координатный треугольник покрыть равномерной сетью точек, соответствующих рассчитываемым смесям. На рис. 1 указана принятая схема размещения точек, а также их нумерация, которой целесообразно придерживаться и в дальнейшем.

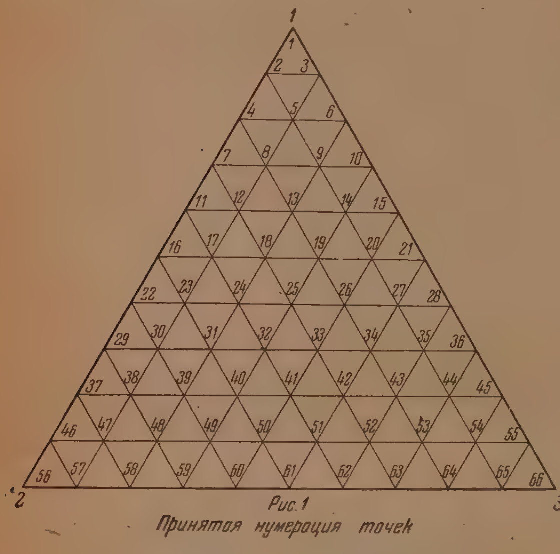


Рис. 1. Принятая нумерация точек

При такой системе расположения точек их получится меньше, чем при методе пересекающихся разрезов [2], но в то же время они равномернее распределены по координатному треугольнику. Как видно из рис. 1, всего принято 66 точек, из которых 3 приходятся на чистые компоненты смеси, 27 на двойные смеси и 36 на тройные смеси.

Система хлороформ + ацетон + сероуглерод при 25°

Характеристика компонентов системы

Хлороформ «медицинский» дважды очищался перегонкой. После этого имел: температуру кипения 61,4° С, плотность $d_4^{20} = 1,4801$ и показатель преломления $n_D^{20} = 1,4461$.

Ацетон с маркой «х. ч.», свободный от CH_3OH, выдерживался над фосфорным ангидридом в эксикаторе 10 дней, после дважды перегонялся в аппарате, защищенном от влаги воздуха. Конечный продукт имел следующие показатели: температуру кипения 56,3° С, плотность $d_4^{20} = 0,7919$ и показатель преломления $n_4^{20} = 1,3590$.

Сероуглерод с маркой «х. ч.» выдерживался над ртутью около двух месяцев, после дважды перегонялся. Конечный продукт имел следующие показатели: температуру кипения 46,2° С, плотность $d_4^{20} = 1,3632$ и показатель преломления $n_D^{20} = 1,6292$.

Как и в предыдущих сообщениях [1, 2], здесь принята нумерация компонентов в порядке их написания в системе.

Основные опытные значения давления насыщенных паров чистых компонентов, двойных смесей и тройной смеси приведены в табл. 1. По этим опытным данным могут быть рассчитаны все коэффициенты частного интеграла уравнения Дюгема — Маргулеса.

Таблица 1

Основные точки системы

100%	95%	5%	0%	
$P_1 = 204,8$	$\pi_{12} = 200,0$	$\pi_{12} = 219,5$	$P_2 = 225,6$	—
$P_1 = 204,8$	$\pi_{13} = 222,7$	$\pi_{13} = 350,0$	$P_3 = 351,4$	$\pi_{1/3} = 332,8$
$P_2 = 225,6$	$\pi_{23} = 276,7$	$\pi_{23} = 409,4$	$P_3 = 351,4$	—

По данным табл. 1 были рассчитаны все коэффициенты, в показателях степеней уравнений частного интеграла. Значения коэффициентов сведены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты в расчетных уравнениях

$\frac{\alpha''_{12}}{2} = -0,5890$	$\frac{\beta''_{21}}{2} = -0,7953$	$\frac{\gamma''_{31}}{2} = +0,4091$
$\frac{\alpha''_{13}}{2} = +0,5306$	$\frac{\beta''_{23}}{2} = +0,6137$	$\frac{\gamma''_{32}}{2} = +2,6407$
$\frac{\alpha'''_{12}}{3} = -0,1375$	$\frac{\beta'''_{21}}{3} = +0,1375$	$\frac{\gamma'''_{31}}{3} = -0,0810$
$\frac{\alpha'''_{13}}{3} = -0,0810$	$\frac{\beta'''_{23}}{3} = +1,3514$	$\frac{\gamma'''_{32}}{3} = -1,3514$
$A_1 = -0,5597$	$B_1 = +0,8813$	$C_1 = +4,6050$
$A_2 = -4,9322$	$B_2 = -1,5196$	$C_2 = -2,9841$
$A_3 = -3,2270$	$B_3 = -0,2247$	$C_3 = -4,2789$

Прежде чем приступить к расчету всей системы, необходимо проверить правильность рассчитанных коэффициентов, а также сделать дополнительную проверку метода расчета вообще. Такая проверка осуществлялась путем сравнения общего давления пара, полученного как сумма рассчитанных парциальных давлений, с общим давлением пара, найденного непосредственно на опыте. Таких контрольных опытов было поставлено девять. Результаты проверки сведены в табл. 3.

Из табл. 3 следует, что, несмотря на очень неправильную форму поверхности общего давления насыщенного пара смеси в этой системе, наибольшее отклонение будет 4,6%. В пяти случаях из девяти оно лежит в пределах 1%. Среднее отклонение примерно 2,3%. Учитывая, что величина отклонения разбросана случайно по координатному треугольнику

Таблица 3

Контрольные опыты

Состав жидкости в молярн. долях			Общее давление в мм		Отклонен. в %
x_1	x_2	x_3	опытное	вычисленное	
0,2200	0,1442	0,6358	367,5	368,2	0,2
0,4374	0,3263	0,2363	297,3	283,6	4,6
0,2939	0,3460	0,3601	345,9	342,8	0,9
0,2530	0,5984	0,1486	295,7	292,9	1,0
0,7017	0,1477	6,1506	253,4	256,4	1,3
0,1016	0,1867	0,7117	413,3	431,9	4,5
0,0622	0,6398	0,2980	399,5	415,2	3,9
0,0426	0,6516	0,3058	391,5	404,9	3,4
0,1653	0,7065	0,1284	305,7	302,7	1,0

и не проявляет тенденциозности, можно считать расчет проведенным верно и сам метод расчета подтвержденным.

Как выше указывалось, были рассчитаны парциальные и общие давле-

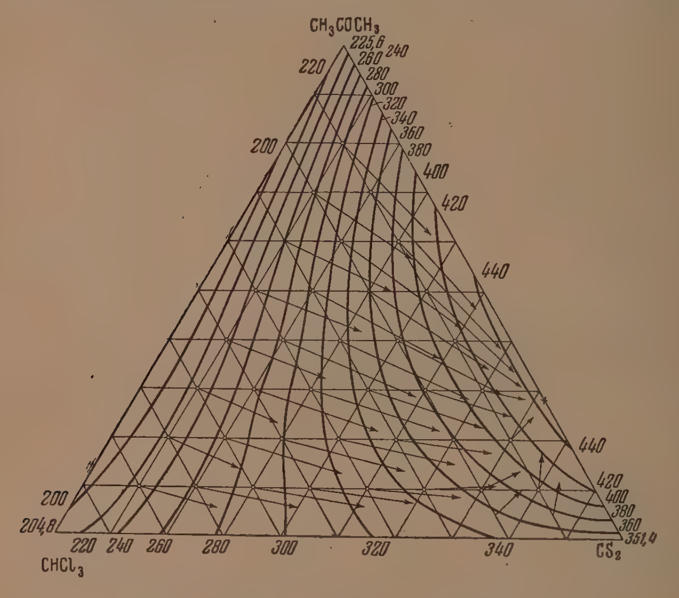


Рис. 2. Изотермо-изобары системы хлороформ + ацетон + + сероуглерод

ния для 27 двойных и 36 тройных смесей. Результаты расчетов сведены в табл. 4, где P — парциальные давления пара компонентов и π — общее давление пара в смеси.

По результатам подсчетов построена диаграмма равновесия этой системы (рис. 2). На этой диаграмме изображены изотермо-изобары общего давления пара смеси. Кроме того, стрелками изображен состав пара, равновесного с данной жидкостью. Состав жидкости обозначен кружком в начале стрелки, а состав пара острием стрелки.

Для большей наглядности парциальные и общее давления пара в этой системе, а также состав равновесного пара, изображены в виде пространственных фигур на рис. 3 и 4.

На рис. 3 представлены три поверхности, отображающие изменение парциальных давлений насыщенного пара компонентов как функции концентрации смеси. Поверхность *MGNCEKM* является такой поверхностью для хлороформа. Имея наивысшее значение в точке *C* (чистое вещество), она падает до нуля на прямой *KM* (не видной на рисунке). Поверхность *AGLOKFDA* (поверхность парциального давления пара ацетона) имеет наибольшее значение в точке *A* и падает до нуля на прямой *OK*. Наконец, третья поверхность — *MDBEOM* соответствует изменению парциального давления сероуглерода от наибольшего значения в точке *B* до нуля на прямой *MO*. На кривой пересечения поверхностей *DHO* равны парциальные давления ацетона и сероуглерода. На кривой *MHE* равны парциальные давления хлороформа и сероуглерода. На кривой *GHK* равны парциальные хлороформа и ацетона. В точке пересечения всех трех поверхностей *H* равны все три парциальных давления.

На рис. 4 изображена поверхность общего давления пара системы как функция концентрации компонентов системы в жидкой фазе. Это—поверхность *ABCDERIKLMNA*. Если эту поверхность рассекать горизонтальными изобарными плоскостями, то получится семейство кривых, проекции

Таблица 4

25° C. Система $CHCl_3 + CH_3COCH_3 + CS_2$

№ точек	Давление пара в мм				№ точек	Давление пара в мм			
	$CHCl_3$ P_1	CH_3COCH_3 P_2	CS_2 P_3	общее π		$CHCl_3$ P_1	CH_3COCH_3 P_2	CS_2 P_3	общее π
1	0,0	225,6	0,0	225,6	34	28,9	95,0	257,7	381,6
2	12,6	201,4	0,0	214,0	35	13,2	116,2	283,4	412,8
3	0,0	204,6	110,9	315,5	36	0,0	145,3	300,7	446,0
4	26,2	175,0	0,0	201,2	37	159,9	29,1	0,0	189,0
5	10,5	181,8	102,8	295,1	38	137,1	31,8	52,7	226,1
6	0,0	186,9	190,5	376,4	39	114,8	35,8	115,3	265,9
7	43,9	147,5	0,0	191,4	40	95,4	41,6	162,6	299,6
8	25,7	156,0	94,5	276,2	41	73,3	49,6	203,4	326,3
9	10,4	164,6	177,5	352,5	42	52,4	61,0	238,5	351,9
10	0,0	173,1	241,9	415,0	43	34,0	77,0	267,5	378,5
11	64,3	120,2	0,0	184,5	44	16,1	100,0	291,0	407,1
12	42,9	129,0	86,8	258,7	45	0,0	133,5	309,1	442,6
13	24,7	139,0	164,3	328,0	46	183,2	13,1	0,0	196,3
14	10,4	150,2	227,1	387,7	47	161,9	14,3	61,4	237,6
15	0,0	162,8	271,6	434,4	48	141,5	16,1	104,8	262,4
16	86,9	94,1	0,0	181,0	49	121,3	18,8	147,1	287,2
17	63,3	102,0	79,5	244,8	50	101,6	22,6	185,2	309,4
18	42,8	109,3	151,2	303,3	51	81,8	28,6	217,9	328,3
19	25,0	123,6	211,3	359,9	52	61,8	37,1	248,2	347,1
20	10,7	318,1	259,9	408,7	53	41,6	49,8	275,5	366,9
21	0,0	155,7	287,2	442,9	54	21,0	69,3	300,9	391,2
22	110,9	69,8	0,0	180,7	55	0,0	99,4	324,3	423,7
23	86,9	76,2	72,7	235,8	56	204,8	0,0	0,0	204,8
24	63,5	81,9	138,6	284,0	57	185,2	0,0	51,9	237,1
25	44,0	95,4	195,1	334,5	58	167,2	0,0	95,2	262,4
26	26,3	109,4	240,4	376,1	59	150,7	0,0	132,4	283,1
27	11,6	127,5	274,0	413,1	60	133,0	0,0	165,8	298,8
28	0,0	150,7	295,0	445,7	61	115,7	0,0	196,6	312,3
29	135,5	48,5	0,0	183,0	62	97,4	0,0	226,3	323,7
30	111,8	52,6	62,3	226,7	63	77,5	0,0	256,0	333,5
31	88,7	59,9	126,6	275,2	64	55,2	0,0	286,0	341,2
32	67,0	67,5	178,7	313,2	65	29,7	0,0	317,6	347,3
33	47,0	79,2	222,5	348,7	66	0,0	0,0	351,4	351,4

которых в виде изотермо-изобар изображены на рис. 2. На рис. 4 дана другая поверхность $APCQERISLTA$, на которой располагаются точки составов равновесного пара, сопряженные с соответствующими точками на первой поверхности. Обе поверхности имеют пять общих точек: три точки A, E и L, соответствующие чистым компонентам, и точки C и I, соответствующие двойным азеотропам.

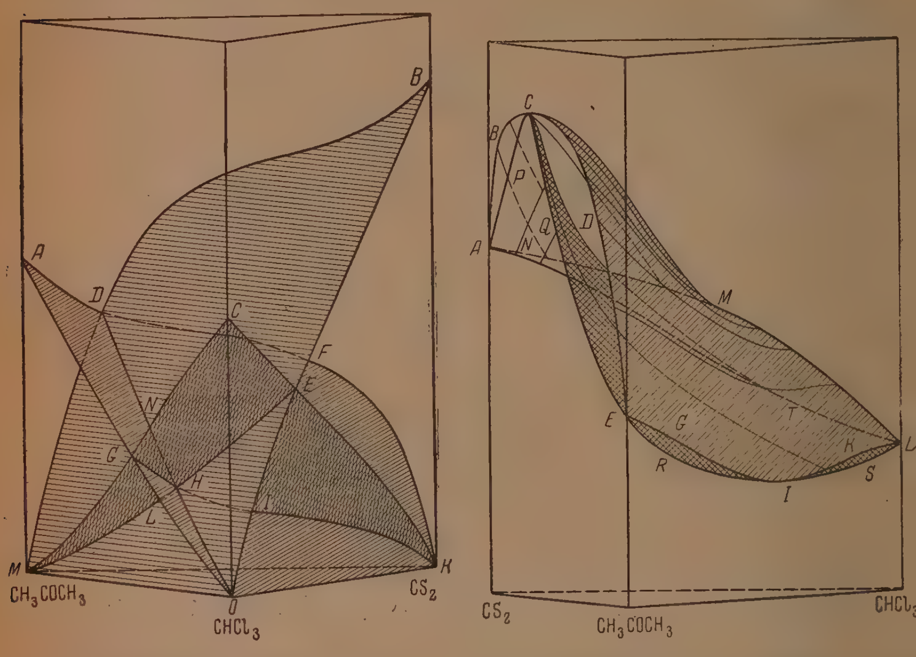


Рис. 3. Поверхности парциальных давлений в систем хлороформ + ацетон + сероуглерод

Рис. 4. Поверхности общего давления пара и состава равновесного пара в системе хлороформ + ацетон + сероуглерод

На всем протяжении вторая поверхность лежит ниже первой и нигде, кроме указанных выше пяти точек, с нею не соприкасается. Как и во всех пространственных диаграммах, графический расчет весьма затруднен, и в этом смысле более ценной является диаграмма типа той, что изображена на рис. 2. Диаграммы же пространственные имеют преимущество большей наглядности.

Из соображений большей наглядности диаграмма на рис. 3 несколько повернута относительно диаграммы на рис. 4.

Система хлороформ + ацетон + метилаль

Характеристика компонентов системы

Хлороформ и ацетон того же качества, что и в предыдущей системе.

Метилаль был специально синтезирован В. Кусковым и после двукратной перегонки имел следующие характеристики: температура кипения 44,2°, плотность $d_4^{20} = 0{,}8618$ и показатель преломления $n_D^{20} = 1{,}3532$.

По данным табл. 5 были рассчитаны коэффициенты, представленные в табл. 6.

Так же как и в предыдущей системе, была проведена проверка найденных коэффициентов по контрольным точкам. Результаты проверки сведены в табл. 7.

Совпадения опытных и рассчитанных величин в этой системе лучше чем в предыдущей, расхождение не превышает 1,6% и то только в четырех случаях, в остальных лежит ниже 1%. Среднее отклонение примерно 0,7%.

Таблица 5

Основные точки системы

100%	95%	5%	0%	
$P_1 = 204{,}8$	$\pi_{12} = 200{,}0$	$\pi_{12} = 219{,}5$	$P_2 = 225{,}6$	
$P_1 = 204{,}8$	$\pi_{13} = 204{,}0$	$\pi_{13} = 402{,}0$	$P_3 = 415{,}9$	$\pi_{1/3} = 252{,}5$
$P_2 = 225{,}6$	$\pi_{23} = 239{,}6$	$\pi_{23} = 410{,}0$	$P_3 = 415{,}9$	

Таблица 6

Коэффициенты в расчетных уравнениях

$\frac{\alpha''_{12}}{2} = -0{,}5890$	$\frac{\beta''_{21}}{2} = -0{,}7553$	$\frac{\gamma''_{31}}{2} = +0{,}1580$
$\frac{\alpha''_{13}}{2} = -1{,}3708$	$\frac{\beta''_{23}}{2} = +0{,}1235$	$\frac{\gamma''_{32}}{2} = +0{,}3703$
$\frac{\alpha'''_{12}}{3} = -0{,}1375$	$\frac{\beta'''_{21}}{3} = +0{,}1375$	$\frac{\gamma'''_{31}}{3} = -1{,}0192$
$\frac{\alpha'''_{13}}{3} = +1{,}0192$	$\frac{\beta'''_{23}}{3} = +0{,}1646$	$\frac{\gamma'''_{32}}{3} = -0{,}1646$
$A_1 = -0{,}8210$	$B_1 = +1{,}1758$	$C_1 = +2{,}0900$
$A_2 = -1{,}9453$	$B_2 = -1{,}5328$	$C_2 = -4{,}0110$
$A_3 = -0{,}9534$	$B_3 = -2{,}5250$	$C_3 = -3{,}0188$

Таблица 7

Контрольные опыты

Состав жидкости в молярн. долях			Общее давление пара в мм		Отклонения в %
x_1	x_2	x_3	опытное	вычисленное	
0,3997	0,3997	0,2006	216,9	216,9	0,0
0,1993	0,4024	0,3983	285,1	288,4	1,2
0,3975	0,2030	0,3995	255,1	259,2	1,6
0,0198	0,0206	0,9596	412,1	408,2	0,9
0,9562	0,0227	0,0211	203,7	200,6	1,5
0,0196	0,9604	0,0200	228,7	228,5	0,1
0,1397	0,2318	0,6285	344,0	342,5	0,4
0,5502	0,2435	0,2063	206,2	206,4	0,1
0,0926	0,8165	0,0909	337,2	236,2	0,4
0,1830	0,6410	0,1760	245,0	241,1	1,6
0,1080	0,6181	0,2739	276,9	275,7	0,4
0,6511	0,1969	0,1520	198,8	198,8	0,0

Таблица 8

25°. Система $CHCl_3 + CH_3COCH_3 + CH_2(OCH_3)_2$

№ точек	Давление пара в мм				№ точек	Давление пара в мм			
	$CHCl_3$ P_1	CH_3COCH_3 P_2	$CH_2(OCH_3)_2$ P_3	общее π		$CHCl_3$ P_1	CH_3COCH_3 P_2	$CH_2(OCH_3)_2$ P_3	общее π
1	0,0	225,6	0,0	225,6	34	23,5	66,6	218,6	308,5
2	11,5	201,4	0,0	212,9	35	10,3	70,6	263,1	344,0
3	0,0	203,2	49,8	253,0	36	0,0	76,1	299,6	375,7
4	25,9	175,0	0,0	200,9	37	159,9	29,1	0,0	189,0
5	10,6	180,7	45,7	237,0	38	134,5	31,8	26,5	192,8
6	0,0	181,6	96,9	278,5	39	108,1	34,1	64,1	206,3
7	43,9	147,7	0,0	191,6	40	83,0	36,3	110,1	229,4
8	24,6	155,2	41,9	221,7	41	60,3	39,2	160,5	260,0
9	10,0	159,3	91,6	260,9	42	40,8	40,9	211,5	293,2
10	0,0	160,3	141,4	301,7	43	24,5	43,8	259,5	327,8
11	64,3	120,2	0,0	184,5	44	11,1	47,8	301,7	360,6
12	42,0	128,5	45,2	215,7	45	0,0	53,1	337,3	390,4
13	23,6	134,1	86,0	243,7	46	183,2	13,1	0,0	196,3
14	9,7	137,5	139,9	287,1	47	159,1	14,2	27,0	200,3
15	0,0	139,5	183,5	323,0	48	131,7	15,2	58,7	205,6
16	86,9	94,1	0,0	181,0	49	106,8	16,2	102,4	225,4
17	62,4	101,6	35,0	199,0	50	82,4	17,2	151,3	250,9
18	40,8	107,5	80,5	228,8	51	60,9	18,3	202,0	281,2
19	23,4	111,9	130,9	266,2	52	42,2	19,8	251,5	313,5
20	9,6	115,4	180,5	305,5	53	26,2	21,7	297,5	345,4
21	0,0	118,8	223,6	342,4	54	12,4	24,3	338,8	375,5
22	110,3	69,8	0,0	180,1	55	0,0	28,1	375,6	403,7
23	85,2	76,0	32,0	193,2	56	204,8	0,0	0,0	204,8
24	61,1	81,0	74,8	216,9	57	182,0	0,0	22,5	204,5
25	40,2	85,3	124,4	249,9	58	156,4	0,0	54,6	211,0
26	23,1	90,1	175,5	288,7	59	130,2	0,0	94,3	224,5
27	9,8	93,1	222,7	325,6	60	105,3	0,0	141,4	246,7
28	1 0,0	97,7	262,0	359,7	61	82,6	0,0	190,4	273,0
29	135,5	48,0	0,0	183,5	62	62,3	0,0	239,8	302,1
30	09,6	52,4	29,2	191,2	63	44,5	0,0	287,3	331,8
31	83,9	56,2	69,5	209,6	64	28,7	0,0	332,1	360,8
32	60,4	59,6	117,4	237,4	65	14,2	0,0	377,5	388,7
33	40,2	63,0	168,7	271,9	66	0,0	0,0	415,9	415,9

Результаты полного расчета системы приведены в табл. 8 и на рис. 5, на котором изображены изотермо-изобары общего давления пара смеси, а также стрелками изображен состав равновесного пара.

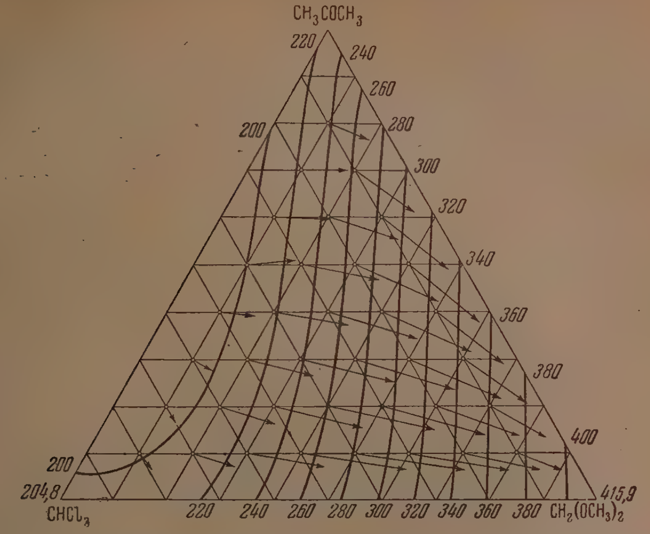


Рис. 5. Изотермо-изобары системы: хлороформ + ацетон + метилаль

Выводы

1. Пользуясь частным интегралом уравнения Дюгема — Маргулеса и ранее описанным методом нахождения его численных коэффициентов, исследовано равновесие между жидкостью и паром при 25° в двух тройных системах:

а) хлороформ + ацетон + сероуглерод,

б) хлорформ + ацетон + метилаль.

2. Найдены значения парциальных давлений паров компонентов, общее давление пара системы при всех концентрациях и построены диаграммы состояния.

Москва

Поступила
18.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, 26, 898, 1952.
2. Н. Д. Литвинов и Л. Я. Кондрашова, Журн. физ. химии, 25, 153, 1951.

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ + ПАР В СИСТЕМАХ ИЗ ТРЕХ НЕОГРАНИЧЕННО СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Н. Д. Литвинов

Методом, изложенным в сообщении [1], были исследованы равновесия между жидкостью и паром следующих двух трехкомпонентных систем при 25° С.

1) хлороформ + метилаль + сероуглерод,

2) метилаль + ацетон + сероуглерод

Ниже приводятся характеристики примененных для опытов жидкостей.

1. Ацетон с маркой «х. ч.», свободный от CH_3OH, выдерживался над фосфорным ангидридом в эксикаторе 10 дней, после дважды перегонялся в аппарате, защищенном от влаги воздуха. Конечный продукт имел следующие показатели: температура кипения 56,3° С, плотность $d_4^{20} = 0,7919$ и показатель преломления $n_D^{20} = 1,3590$.

Сероуглерод с маркой «х. ч.» выдерживался над ртутью около двух месяцев, после дважды перегонялся. Конечный продукт имел следующие показатели: температура кипения 46,2° С, плотность $d_4^{20} = 1,3632$ и показатель преломления $n_D^{20} = 1,6292$.

Хлороформ «медицинский» дважды очищался перегонкой. Конечный продукт имел следующие показатели: температура кипения 61,4° С, плотность $d_4^{20} = 1,4801$ и показатель преломления $n_D^{20} = 1,4461$.

Метилаль был специально синтезирован В. Кусковым и после двухкратной перегонки имел следующие показатели: температура кипения 44,2° С, плотность $d_4^{20} = 0,8618$ и показатель преломления $n_D^{20} = 1,3532$.

Система $CHCl_3 + CH_2(OCH_3)_2 + CS_2$ при 25°

Опытные исходные величины для расчета коэффициентов уравнений приведены в табл. 1

Таблица 1

Основные точки система

100%	95%	5%	0%	
$P_1 = 204,8$	$\pi_{12} = 204,0$	$\pi_{12} = 402,0$	$P_2 = 415,9$	
$P_1 = 204,8$	$\pi_{13} = 222,7$	$\pi_{13} = 350,0$	$P_3 = 351,4$	$\pi_{1/3} = 377,2$
$P_2 = 415,9$	$\pi_{23} = 439,9$	$\pi_{23} = 419,9$	$P_3 = 351,4$	

После расчета по исходным данным, приведенным в табл. 1, получились следующие коэффициенты, сведенные в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты в расчетных уравнениях

$\frac{\alpha''_{12}}{2} = -1,3708$	$\frac{\beta''_{21}}{2} = +0,1580$	$\frac{\gamma''_{31}}{2} = +0,4091$
$\frac{\alpha''_{13}}{2} = +0,5306$	$\frac{\beta''_{23}}{2} = +0,4301$	$\frac{\gamma''_{32}}{2} = +1,9179$
$\frac{\alpha'''_{12}}{3} = +1,0192$	$\frac{\beta'''_{21}}{3} = -1,0192$	$\frac{\gamma'''_{31}}{3} = +0,0810$
$\frac{\alpha'''_{13}}{3} = -0,0810$	$\frac{\beta'''_{23}}{3} = +0,9919$	$\frac{\gamma'''_{32}}{3} = -0,9919$
$A_1 = -0,7960$	$B_1 = +1,0955$	$C_1 = +3,6998$
$A_2 = +0,0165$	$B_2 = -3,0411$	$C_2 = -1,8326$
$A_3 = -2,0756$	$B_3 = -0,9490$	$C_3 = -3,9247$

По этим коэффициентам был проведен расчет для контрольных точек, результаты которого представлены в табл. 3

Как видно из табл. 3, отклонения рассчитанных величин от опытных не превышают 3,5%. Это несколько хуже, чем в предыдущих системах

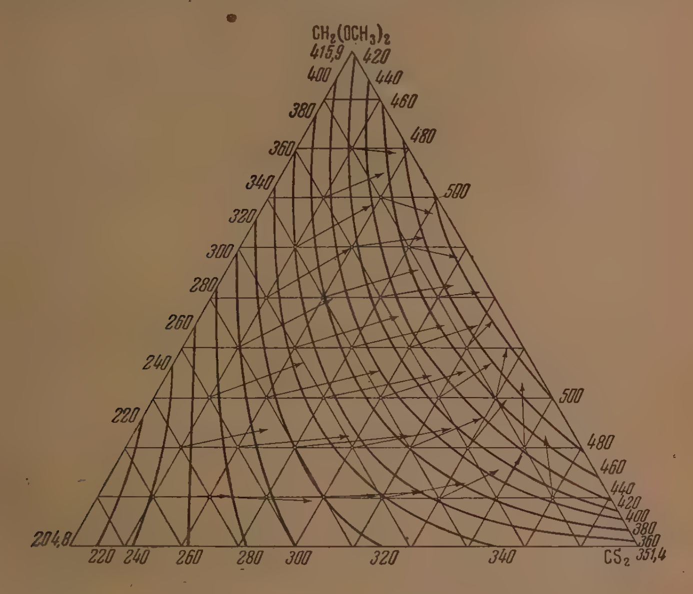


Рис. 1. Изотермо-изобары системы хлороформ + метилаль + сероуглерод

[2], но все же достаточно удовлетворительно для того, чтобы можно было рассчитывать полную диаграмму.

Полученная полная диаграмма представлена в табл. 4. На рис. 1 нанесены изотермо-изобары общего давления, а также даны сопряженные точки значений состава пара. Сопряженные точки жидкости и пара связаны стрелками. Начало стрелки соответствует составу жидкости, в острие — составу пара.

Таблица 3

Контрольные опыты

Состав жидкости в молярн. долях			Общее давление π в мм		$\Delta\pi$ в %
X_1	X_2	X_3	опытное	вычисл.	
0,3995	0,4002	0,2003	345,7	341,1	1,3
0,1996	0,4005	0,3999	423,6	434,5	2,6
0,3999	0,2002	0,3999	362,4	351,0	3,1
0,1903	0,6070	0,2027	416,0	421,4	1,3
0,6214	0,1247	0,2539	301,0	290,6	3,5
0,1314	0,0915	0,7773	410,8	396,3	3,5
0,4295	0,2382	0,3323	351,5	343,2	2,4
0,2212	0,2358	0,5429	412,8	409,0	0,9
0,2577	0,4225	0,3198	409,2	407,0	0,5

В табл. 4 принята та же система нумерации точек, что и в предыдущем сообщении.

Таблица 4

25° C $CHCl_3 + CH_2(OCH_3)_2 + CS_2$

№ точек	Давление в мм				№ точек	Давление в мм			
	$CHCl_3$ P_1	$CH_2(OCH_3)_2$ P_2	CS_2 P_3	общее π		$CHCl_3$ P_1	$CH_2(OCH_3)_2$ P_2	CS_2 P_3	общее π
1	0,0	415,9	0,0	415,9	34	32,0	157,1	235,4	424,5
2	14,2	372,4	0,0	386,6	35	15,3	182,0	262,8	460,1
3	0,0	376,4	80,6	457,0	36	0,0	216,5	284,5	501,0
4	28,7	332,1	0,0	360,8	37	156,4	54,6	0,0	211,0
5	13,3	335,2	74,6	423,1	38	134,8	58,9	59,4	253,1
6	0,0	341,2	144,2	485,4	39	114,1	64,8	110,4	289,3
7	44,5	287,3	0,0	331,8	40	94,0	73,1	154,3	321,4
8	27,8	294,4	70,7	392,9	41	75,4	84,2	192,4	352,0
9	12,8	300,6	135,6	449,0	42	55,2	99,0	225,4	379,7
10	0,0	310,9	192,0	502,9	43	36,4	119,0	254,4	409,8
11	62,3	239,8	0,0	302,1	44	18,0	144,9	279,5	442,4
12	44,3	246,2	67,9	360,4	45	0,0	182,1	301,1	483,2
13	27,5	256,5	129,4	413,4	46	183,0	22,5	0,0	205,5
14	12,7	269,3	182,7	464,7	47	161,9	24,5	56,2	242,6
15	0,0	284,9	226,2	511,1	48	141,9	25,3	102,7	264,9
16	82,6	190,4	0,0	273,0	49	122,4	31,4	144,5	298,3
17	63,2	199,2	65,8	328,2	50	103,1	37,0	180,5	320,6
18	44,8	210,4	124,6	379,8	51	83,9	44,8	212,9	341,6
19	28,0	224,4	175,5	427,9	52	64,2	55,4	242,5	362,1
20	12,9	240,1	217,7	470,7	53	43,8	70,3	270,3	384,4
21	0,0	262,2	250,7	512,9	54	22,5	90,2	296,6	409,3
22	105,3	141,4	0,0	246,7	55	0,0	121,4	322,1	443,5
23	86,2	149,3	63,9	299,4	56	204,8	0,0	0,0	204,8
24	65,1	159,9	120,2	345,2	57	185,2	0,0	51,9	237,1
25	46,5	170,8	169,0	386,3	58	167,2	0,0	95,2	262,4
26	29,3	191,2	210,0	430,5	59	150,1	0,0	132,4	282,5
27	13,8	212,0	243,3	469,1	60	133,0	0,0	165,8	298,8
28	0,0	240,6	268,9	509,5	61	115,7	0,0	196,6	312,3
29	130,2	95,0	0,0	225,2	62	97,4	0,0	226,3	323,7
30	108,9	101,4	61,9	272,2	63	77,5	0,0	255,8	333,3
31	88,3	110,2	115,8	314,3	64	55,2	0,0	286,0	341,2
32	68,6	121,9	162,3	352,8	65	29,7	0,0	317,6	347,3
33	49,8	137,3	201,9	389,0	66	0,0	0,0	351,4	351,4

Система $CH_2(OCH_3)_2 + CH_3COCH_3 + CS_2$ при 25°

Опытные исходные величины для расчета коэффициентов уравнений приведены в табл. 5.

Таблица 5

Основные точки системы

100%	95%	5%	0%	$\pi_{1/3}$
$P_1 = 415,9$ $P_1 = 415,9$ $P_2 = 225,6$	$\pi_{12} = 410,0$ $\pi_{13} = 439,9$ $\pi_{23} = 276,7$	$\pi_{12} = 239,6$ $\pi_{13} = 414,9$ $\pi_{23} = 409,4$	$P_2 = 225,6$ $P_3 = 351,4$ $P_4 = 351,4$	461,7

После расчета, по исходным данным, приведенным в табл. 1, получились следующие коэффициенты, сведенные в табл. 6.

Таблица 6

Коэффициенты в расчетных уравнениях

$\frac{\alpha''_{12}}{2} = +0,3703$	$\frac{\beta''_{21}}{2} = +0,1235$	$\frac{\gamma''_{31}}{2} = +1,9179$
$\frac{\alpha''_{13}}{2} = +0,4301$	$\frac{\beta''_{23}}{2} = +0,6137$	$\frac{\gamma''_{32}}{2} = +2,6407$
$\frac{\alpha'''_{12}}{3} = -0,1646$	$\frac{\beta'''_{21}}{3} = +0,1646$	$\frac{\gamma'''_{31}}{3} = -0,9919$
$\frac{\alpha'''_{13}}{3} = +0,9919$	$\frac{\beta'''_{23}}{3} = +1,3514$	$\frac{\gamma'''_{32}}{3} = -1,3514$
$A_1 = +0,2922$	$B_1 = +0,8542$	$C_1 = +4,6381$
$A_2 = +0,8995$	$B_2 = -0,4057$	$C_2 = -4,0701$
$A_3 = -1,0944$	$B_3 = -0,2108$	$C_3 = -4,2650$

По коэффициентам, найденными из табл. 6, были рассчитаны общие давления для контрольных смесей. Результаты приведены в табл. 7.

Таблица 7

Контрольные опыты

Состав жидкости в молярных долях			Общее давление π в мм		$\Delta\pi$ в %
x_1	x_2	x_3	опытное	вычислен.	
0,4002	0,3997	0,2001	444,3	431,8	2,8
0,3991	0,1993	0,4016	484,4	499,9	3,2
0,2000	0,4011	0,3989	456,5	456,5	0,0
0,6518	0,1342	0,2140	468,0	470,5	0,5
0,1093	0,2721	0,6186	469,6	462,5	1,5
0,1874	0,7099	0,1027	364,4	350,0	4,0
0,4313	0,3697	0,1990	445,7	456,1	2,3
0,2063	0,5030	0,2907	444,2	435,9	1,9
0,3196	0,2774	0,4033	478,2	468,7	2,0

Таблица 8

25° C $CH_2(OCH_3)_2 + CH_3COCH_3 + CS_2$

№ точек	Давление в мм				№ точек	Давление в мм			
	$CH_2(OCH_3)_2$ P_1	CH_3COCH_3 P_2	CS_2 P_3	общее π		$CH_2(OCH_3)_2$ P_1	CH_3COCH_3 P_2	CS_2 P_3	общее π
1	0,0	225,6	0,0	225,6	34	99,4	92,6	268,1	467,1
2	49,8	203,2	0,0	252,0	35	55,2	118,0	287,2	460,4
3	0,0	204,6	111,4	316,0	36	0,0	145,3	300,7	446,0
4	96,9	181,7	0,0	278,6	37	337,3	53,1	0,0	390,4
5	46,7	181,8	104,7	333,2	38	296,8	53,1	80,2	430,1
6	0,0	192,1	177,6	369,7	39	258,3	54,2	145,2	457,7
7	141,4	160,3	0,0	301,7	40	222,2	55,1	197,0	474,3
8	91,8	162,5	97,0	351,3	41	187,5	61,6	234,3	483,4
9	44,7	166,9	178,9	390,5	42	149,1	69,5	260,7	479,3
10	0,0	167,6	241,6	409,2	43	114,2	81,9	279,7	475,8
11	183,1	139,5	0,0	322,6	44	66,7	101,6	294,6	462,9
12	135,4	141,5	91,7	368,6	45	0,0	133,5	309,1	442,6
13	88,9	145,3	169,3	403,5	46	375,6	28,1	0,0	403,7
14	44,2	147,2	229,3	420,7	47	336,2	27,9	88,2	452,3
15	0,0	162,9	271,6	434,5	48	299,4	28,3	144,3	472,0
16	223,6	118,8	0,0	342,4	49	266,5	28,6	190,4	485,5
17	177,3	120,3	87,3	384,9	50	236,0	32,0	229,3	497,3
18	132,4	123,7	161,1	417,2	51	206,8	36,1	254,8	497,7
19	88,7	125,7	218,5	432,9	52	176,2	42,6	273,6	492,4
20	45,3	139,9	259,8	445,0	53	139,3	53,1	289,6	482,0
21	0,0	155,7	287,2	442,9	54	86,6	70,5	304,7	461,8
22	262,0	99,7	0,0	361,7	55	0,0	99,4	324,3	423,7
23	218,0	98,8	83,9	400,7	56	415,9	0,0	0,0	415,9
24	175,1	101,5	154,5	431,1	57	376,5	0,0	80,6	457,1
25	133,4	103,3	209,6	446,3	58	341,2	0,0	146,8	488,0
26	91,9	115,2	249,7	456,8	59	310,9	0,0	192,0	502,9
27	48,7	129,2	277,0	454,9	60	289,6	0,0	222,8	512,4
28	0,0	150,7	295,0	445,7	61	262,1	0,0	250,7	512,8
29	299,6	76,1	0,0	375,7	62	240,6	0,0	268,9	509,5
30	257,5	76,5	80,3	414,3	63	216,5	0,0	284,5	501,0
31	216,9	78,4	149,5	444,8	64	182,1	0,0	301,1	483,2
32	177,8	79,8	202,3	459,9	65	121,6	0,0	322,1	443,7
33	139,4	89,3	240,7	469,4	66	0,0	0,0	351,4	351,4

Из табл. 7 видно, что степень совпадения рассчитанных и опытных величин такая же, как и в предыдущей системе. Следовательно,

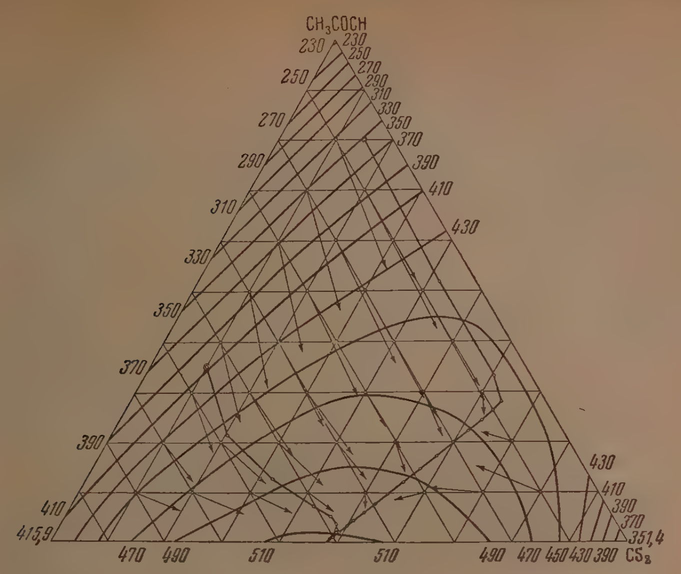


Рис. 2. Изотермо-изобары системы метилаль + ацетон + сероуглерод

можно, пользуясь найденными коэффициентами, рассчитать полную диаграмму равновесия.

Результаты расчетов приведены в табл. 8, построенной по принципу табл. 4. На рис. 2 приведены сопряженные составы жидкости и пара. На этом же рисунке нанесены пути изменения состава пара двух смесей при фракционированной перегонке. Эти пути представляют собой весьма сложные кривые и, в противовес часто высказываемому мнению, не направлены нормально к изотермо-изобарам общего давления.

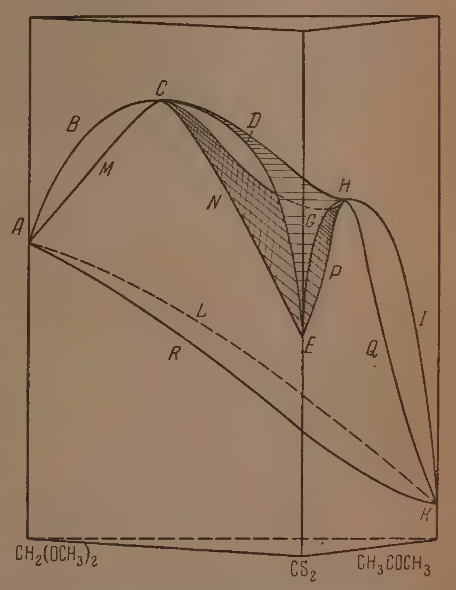


Рис. 3. Поверхности общего давления пара и состава равновесного пара в системе метилаль + ацетон + сероуглерод

На рис. 3 изображены поверхность общего давления пара, ограниченная ломаной кривой *ABCDEGHIKLA*, и поверхность равновесного состава пара, ограниченная ломаной кривой *AMCNEPHQKRA*. Эти две поверхности соприкасаются друг с другом в пяти точках: в точках *A*, *E* и *K*, соответствующих чистым компонентам смеси, и в точках *C* и *H*, соответветствующих двойным азеотропным смесям. За исключением указанных пяти точек поверхность пара

при всех концентрациях лежит ниже поверхности общего давления.

Кривые *ACE*, *EHK* и *AK* представляют собой диаграммы соответствующих двойных смесей.

Выводы

1. На основе ранее полученных соотношений по опытным данным для двух тройных систем рассчитаны коэффициенты уравнений, связывающих парциальные давления паров компонентов смеси с концентрацией ее.

2. Правильность найденных коэффициентов проверена по специальным контрольным опытам.

3. Рассчитаны полные диаграммы изотермического равновесия между паром и жидкостью для двух тройных систем: а) хлороформ + метилаль + + серуглерод; б) метилаль + ацетон + сероуглерод.

Москва

Поступила
18.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, 26, 898, 1952.
2. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, 26, 1144, 1952.

КИНЕТИКА ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА НА ХРОМОАЛЮМИНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Л. А. Эриванская и М. Я. Каган

В работе М. Я. Кагана и Н. А. Щегловой [1] было показано, что при дегидрировании циклогексана на платине реакция протекает по первому кинетическому порядку и что процесс идет через отщепление одной молекулы водорода и последующее перераспределение (диспропорционирование) водорода в циклогексене.

На платине при температуре 100—300° диспропорционирование водорода в циклогексене протекает очень быстро, на меди [2] при 280—320° оно протекает медленнее, и одновременно с этим происходит прямая дегидрогенизация.

При более высокой температуре дегидрогенизация циклогексена становится более быстрым процессом, чем диспропорционирование. Так, Гольдвассер и Тэйлор [3] показали, что в присутствии окиси хрома циклогексен при температуре 163—276° превращается полностью за счет перераспределения водорода по уравнению $3C_6H_{10} = 2C_6H_{12} + C_6H_6$, при 316—337° имеет место как диспропорционирование, так и дегидрогенизация, при 395°— только дегидрогенизация. Херингтон и Райдил [4] также показали, что на окиси хрома при 450° имеет место только реакция дегидрогенизации циклоалкана.

Изучение кинетики дегидрирования метилциклогексана представляет интерес в связи с изучением реакции дегидроциклизации парафиновых углеводородов. Есть все основания предполагать, что циклизация парафина ведет в начальной стадии к образованию циклического нафтена, который затем дегидрируется в ароматический углеводород [5].

Р. М. Флид и М. Я. Каган [6], изучая дегидрогенизацию циклогексана при 392° в присутствии окиси хрома, нанесенной на силикагель, нашли, что скорость реакции обратно пропорциональна концентрации водорода в газовой фазе. На основании кинетического уравнения, данного М. Я. Каганом и Н. А. Щегловой [1], ими было составлено уравнение кинетики дегидрогенизации циклогексана с учетом торможения водородом.

Следует отметить, что Херингтон и Райдил [4] не заметили торможения водородом реакции дегидрогенизации циклогексана при 450° в присутствии окиси хрома. Вследствие этого они не смогли составить правильного кинетического уравнения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Метилциклогексан был получен гидрированием толуола в присутствии никелевого катализатора при температуре 190° и давлении 180—190 атм. Гидрированный продукт перегонялся, сушился над хлористым кальцием и очищался от толуола сульфированием. После нейтрализации, промывки и осушки он перегонялся над металлическим натрием.

В опытах с разбавлением толуолом применялся химически чистый толуол, перегнанный над металлическим натрием.

Характеристики исходных веществ

	Температура кипения °С при 760 мм	d_4^{20}	n_d^{20}
Метилциклогексан	100,5	0,7699	1,4232
Толуол	110,5	0,8660	1,4960

Водород применялся электролитический (из баллона); очистка от примесей кислорода проводилась пропусканием водорода над медью, нанесенной на силикагель при температуре 320—350° С, после чего газ тщательно сушился концентрированной серной кислотой и твердым едким кали.

Катализатор

Дегидрирование проводилось в присутствии хромоалюминиевого катализатора состава 13 вес. % Cr_2O_3, 2% вес. K_2O и 85% Al_2O_3. Для приготовления катализатора применялись окись алюминия, хромовый ангидрид и двухромокислый калий — химически чистые. Окись алюминия была получена из алюмината натрия осаждением азотной кислотой. Удельная поверхность полученного нами катализатора, определенная по методу адсорбции метилового спирта, составляла 220 м²/г*.

Катализатор в основном содержал поры размером до 100Å, причем наибольший объем пор падал на поры радиусом около 50 Å.

Катализатор обладал постоянной активностью, хорошо регенерировался и был механически прочен.

Методика проведения опытов и анализы были аналогичны описанным ранее [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Дегидрирование метилциклогексана без разбавления.

Дегидрогенизация была изучена при температуре 383, 397° С, 411 и 436° С и при различном времени контакта.

В опытах при 397° С время контакте варьировалось от 4 до 51,8 сек., при 383° — 3,7 до 43,6 сек., при 411°— от 15,1 до 38,0 сек. и при 436°— от 10 до 24,3 сек. Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2.

Константы скорости реакции в опытах, приведенных в табл. 1—2, рассчитывались, исходя из дифференциального уравнения скорости реакции дегидрогенизации метилциклогексана с учетом торможения водородом.

Таблица 1

Дегидрирование метилциклогексана в зависимости от времени контакта

Температура 397° С. Объем катализатора 10 мл

Время контакта τ сек.	Пропущено мл/час	Получено газа, мл/час НТД	n_d^{20} катализата	100α по газу	100α по рефр.	$k \cdot 10^4$
4,0	9,74	880	1,4328	17,2	17,0	2,15
4,2	8,40	836	1,4340	18,9	19,0	2,27
5,0	7,88	778	1,4338	18,7	18,5	2,08
6,2	6,55	746	1,4352	21,6	21,2	2,25
9,0	4,60	625	1,4380	25,7	25,3	2,34
10,4	3,87	554	1,4390	27,1	27,0	2,23
10,9	3,88	555	1,4394	27,2	27,6	2,21
11,0	3,70	535	1,4394	27,4	27,6	2,20
13,4	3,21	480	1,4400	28,2	28,2	2,04
14,0	2,93	470	1,4412	30,4	30,6	2,19
17,2	2,37	417	1,4432	33,3	33,2	2,20
17,6	2,36	408	1,4428	32,8	33,0	2,11
20,8	2,06	374	1,4440	34,4	34,6	2,03
22,3	1,96	380	1,4456	36,8	37,1	2,16
23,2	1,88	362	1,4454	37,0	37,0	2,13
32,8	1,30	276	1,4478	40,5	40,8	1,98
35,8	1,22	280	1,4496	43,8	43,5	2,14
45,0	0,94	245	1,4536	49,5	49,3	2,25
51,8	0,84	230	1,4560	52,0	52,4	2,26
					Среднее	2,17

* Определение удельной поверхности катализатора и кривой распределения пор по их эффективным радиусам любезно было проведено Г. Д. Любарским и С. К. Мирияйнен по нашей просьбе.

Это уравнение имеет вид:

$$\frac{N_1 d\alpha}{V d\tau} = k \frac{1-\alpha}{\alpha}, \tag{1}$$

где k — константа скорости реакции, τ — время контакта в секундах, α — степень дегидрирования, N_1 — молярная доля метилциклогексана в исходной смеси, V — объем одного моля газа при температуре реакции.

Отсюда

$$k\int_0^\tau d\tau = \frac{3N_1}{V}\int_0^\alpha \frac{\alpha}{1-\alpha}\,d\alpha,$$

$$k = \frac{1}{\tau}\,\frac{3N_1}{V}\left(\ln\frac{1}{1-\alpha} - \alpha\right). \tag{2}$$

В отсутствии разбавителя $N_1 = 1$.

Из табл. 1 видно, что константы скорости реакции, вычисленные по этому уравнению, сохраняют удовлетворительное постоянство при варьировании времени контакта от 4 до 52 сек.

Расчет констант по уравнению (2) дает также удовлетворительные результаты и для опытов при других температурах (табл. 2).

Таблица 2

Дегидрирование метилциклогексана в зависимости от температуры

T° C	Время контакта, τ сек.	Пропущено газа мл/час	Получено газа мл/час, НТД	n_d^{20} катализата	100α по газу	100α по рефер.	$k \cdot 10^4$
383	3,7	11,0	700	1,4300	12,2	12,1	1,16
383	4,5	9,40	700	1,4310	13,9	14,0	1,28
383	8,3	5,10	498	1,4340	18,5	19,0	1,27
383	9,6	4,55	475	1,4343	19,8	19,5	1,28
383	10,0	4,24	432	1,442	19,3	19,3	1,17
383	10,0	4,30	435	1,4340	19,1	19,0	1,12
383	16,2	2,63	352	1,4380	25,4	25,4	1,30
383	18,0	2,35	310	1,4378	25,0	25,2	1,15
383	19,0	2,22	285	1,4374	24,3	24,6	1,10
383	35,5	1,24	232	1,4444	35,4	35,2	1,29
383	43,6	1,00	198	1,4460	37,7	37,8	1,20
						Среднее	1,21
411	15,1	2,73	552	1,4462	38,3	38,2	3,54
411	11,2	3,87	668	1,4426	32,8	32,6	3,32
411	18,7	2,34	500	1,4474	40,5	40,2	3,30
411	29,8	1,45	365	1,4526	47,6	47,9	3,10
411	38,0	1,14	321	1,4564	53,5	53,3	3,30
						Среднее	3,31
436	10,0	4,2	1020	1,4516	46,4	46,6	8,25
436	12,1	3,4	900	1,4540	50,2	50,0	8,24
436	18,2	2,28	702	1,4602	58,4	58,2	8,30
436	24,3	1,70	572	—	63,8	—	8,15
						Среднее	8,23

Дигидрирование метилциклогексана в присуствии продуктов реакции

а) Разбавление толуолом

Результаты опытов по дегидрогенизации метилциклогексана в присутствии разбавителей — толуола и водорода — представлены, соответственно, в табл. 3, 4.

В опытах, где применялось разбавление толуолом, константа скорости реакции рассчитывалась по тому же уравнению (2) с учетом того, что молярная доля метилциклогексана в исходной смеси $N_1 = \frac{n_1}{n}$, где n_1 — число молей метилциклогексана, подаваемого в час, n — общее число молей смеси в час.

Рассчитанная таким образом средняя константа скорости реакции близко совпадает со средней константой, приведенной в табл. 1—2 при тех же температурах.

Таблица 3

Дегидрирование метилциклогексана в присутствии толуола. Температура 411° С

Время контакта τ, сек.	Пропущено смеси, мл/час	Молярная доля компонентов в исходной смеси		Выделилось водорода мл/час НТД	100α	$k \cdot 10^4$
		метилциклогексан	толуол			
15,1	2,73	1,0	0,0	552	38,3	3,50
15,5	2,46	0,33	0,67	244	59,2	3,53
9,6	4,41	0,914	0,086	800	32,4	3,50
24,7	1,74	0,912	0,088	381	45,5	3,10
19,8	2,16	0,955	0,045	454	41,5	3,28
					Среднее	3,33

б) Разбавление водородом

В опытах с разбавлением исходной смеси водородом (табл. 4) при учете торможения водородом — продуктом реакции, и водородом — разбавителем, имеем следующее кинетическое уравнение:

$$\frac{N_1 d\alpha}{V d\tau} = k \frac{N_1 (1-\alpha)}{3N_1\alpha + (n - n_1)} \tag{3}$$

или после интегрирования

$$k = \frac{1}{V\tau}\left[(2N_1 + 1)\ln\frac{1}{1-\alpha} - 3N_1\alpha\right]. \tag{4}$$

Из табл. 4 видно, что расчет константы по этому уравнению дает удовлетворительный результат. Среднее значение константы скорости близко значению константы, полученной в опытах без разбавления (ср. табл. 1 и 4, и табл. 3 и 2).

Для вычисления кажущейся энергии активации реакции дегидрогенизации метилциклогексана были сопоставлены данные опытов по дегидрированию при температурах 383, 397, 411 и 436° С.

В табл. 5 приведены средние значения констант скорости при разных температурах, их логарифмы, обратная температура реакции и предэкспоненциальный член уравнения Аррениуса. Вычисленная из этих данных энергия активации составила 33 500 кал/мол.

Таблица 4

Дегидрирование метилциклогексана в присутствии водорода. Температура 397° С

Время контакта τ, сек.	Пропущено смеси, мл/час: метилциклогексана	Пропущено смеси, мл/час: водорода НТД	Молярная доля компонентов в исходной смеси: метилциклогексана	Молярная доля компонентов в исходной смеси: водорода	Выделилось водорода, мл/час НТД	100α	$k \cdot 10^4$
4,0	9,74	0,0	1,0	0,0	880	17,2	2,15
11,0	3,70	0,0	1,0	0,0	535	27,5	2,20
3,7	4,20	1340	0,35	0,65	130	6,2	2,10
5,1	4,18	745	0,474	0,526	255	10,9	2,50
7,1	4,00	378	0,65	0,35	310	14,0	1,98
8,3	4,00	228	0,754	0,246	400	19,0	2,22
8,3	2,44	485	0,470	0,530	205	16,1	2,23
8,2	3,84	268	0,715	0,285	407	20,6	2,50
10,7	2,10	340	0,522	0,478	230	20,2	2,46
11,8	2,12	285	0,568	0,432	220	19,1	2,08
						Среднее	2,13

Таблица 5

Вес катализатора 6,0 г; удельная поверхность 220 м²/г

Температура °С	Температура °К	$k \cdot 10^4$	$\lg [k \cdot 10^4]$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	E кал/мол	$A \cdot 10^{-6}$
383	656	1,21	0,08279	1,525	33500	0,18
397	670	2,17	0,33646	1,492		0,19
411	684	3,31	0,51983	1,464		0,17
436	709	8,23	0,93540	1,410		0,19
					Среднее	0,18

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика дегидрогенизации метилциклогексана в присутствии хромоалюминиевого катализатора при 383, 397, 411 и 436° С.

2. Дегидрирование метилциклогексана в изученном интервале температур протекает с торможением водородом.

3. Кажущаяся энергия активации реакции составляет 33500 кал/мол.

4. Удельная константа скорости реакции (отнесенная к 1 м² поверхности катализатора) для любой температуры в изученной области выражается уравнением:

$$k = 1{,}36 \cdot 10^4 \cdot e^{-\frac{33500}{kT}}.$$

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступила
25.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Я. Каган, Н. А. Щеглова, Журн. физ. химии, 23, 1203, 1949.
2. С. Д. Фридман, М. Я. Каган, Журн. общ. химии, 21, 874, 1951.
3. S. Goldwasser, H. S. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 1766, 1939.
4. E. F. Herington, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. A, 190, 289, 1947.
5. А. Л. Либерман, Проблемы кинетики и катализа, VI, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 225.
6. Р. М. Флид, М. Я. Каган. Журн. физ. химии, 24, 1409, 1950.

РЕКОМБИНАЦИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Г. К. Лавровская и В. В. Воеводский

В предыдущем сообщении [1] был описан метод измерения коэффициентов рекомбинации атомов водорода и кислорода на твердых поверхностях и были приведены значения этих величин для ряда поверхностей. В настоящей работе приводятся дополнительно некоторые данные о рекомбинации атомов водорода на поверхности некоторых катализаторов: на окислах молибдена, алюмосиликатном катализаторе и на активированном угле. Анализ всего приведенного в литературе материала, а также специально проведенные нами опыты позволили сделать определенные выводы о механизме рекомбинации.

Измерение эффективности рекомбинации атомов на некоторых катализаторах

Опыты проводились в струевой вакуумной установке. Атомы водорода вытягивались из разрядной трубки со скоростью, равной примерно 50 см/сек., и рекомбинировали на катализаторе, нанесенном на тонкостенный кварцевый капилляр. Температура катализатора измерялась безинерционной термопарой. Катализатор помещался на расстоянии 5—6 см от разрядной трубки. Концентрация атомов водорода определялась по методу истечения через узкую щель.

1. Опыты с молибденовым ангидридом. Под действием атомов водорода MoO_3 (специально приготовленный катализатор) быстро синеет с образованием смешанных окислов. На такой поверхности далее наблюдается стационарный разогрев. Опыты проводились при давлении водорода 0,1—0,2 мм рт. ст. и силе тока в разрядной трубке 100—200 mA. Концентрация атомов водорода в различных опытах была равна 0,03—0,08 мм рт. ст., разогрев катализатора доходил до 550°.

Ввиду отсутствия критического явления «зажигания поверхности» расчет вероятности рекомбинации проводился по формуле теплового баланса. В условиях наших опытов переносом тепла за счет струи можно пренебречь по сравнению с молекулярной теплопроводностью. Расчеты, проведенные на основании наших данных, показали, что в пределах возможной точности величина вероятности рекомбинации ε_1 не зависит от температуры и равна 0,05—0,1.

Сопоставление этих результатов с данными по рекомбинации атомов водорода на MoO_3, полученном осаждением из взвеси MoO_3 в воде, показывают, что на катализаторе величина ε_1 в 25—50 раз больше*.

2. Опыты с алюмосиликатным катализатором. Рекомбинация атомов водорода на этом катализаторе изучалась в тех же условиях. Разогревы катализатора достигли 110°. Приблизительный расчет на основании этих данных дает для величины ε_2 при 110° значение 10^{-2}.

---

* Приведенное ранее значение энергии активации для процесса рекомбинации атомов H на MoO_3 ($E = 2500$ кал/моль) представляет собой верхнюю границу этой величины.

3. Опыты с активированным углем. Опыты проводились в тех же условиях. В этом случае разогревы катализатора равнялись 20—30°, что приводит к величине $\varepsilon_3 = 2 \cdot 10^{-3}$.

Необходимо отметить, что если абсолютные значения величин ε, ввиду неточности некоторых применяемых в этом расчете констант, верны только с точностью до порядка, то отношения ε однозначно определяются при прочих равных условиях величиной разогрева катализатора. Таким образом, мы получаем следующую закономерность:

$$\varepsilon_1 : \varepsilon_2 : \varepsilon_3 = 25 : 5 : 1.$$

Механизм рекомбинации атомов на твердых поверхностях

Все данные о рекомбинации свободных атомов на твердых поверхностях, полученные как прямым путем [2], так и косвенным на основании анализа сложных химических превращений [3], приводят нас к выводу о том, что процесс имеет первый порядок относительно концентрации атомов в объеме и идет с некоторой энергией активации, лежащей для различных катализаторов в интервале 1 000—12 000 кал/моль.

Рассмотрим, через какие элементарные стадии осуществляется процесс рекомбинации. В литературе приводятся два механизма:

I		II	
$x \to (x)_{адс}$,	(1)	$x \to (x)_{адс}$,	(1′)
$(x)_{адс} + (x)_{адс} \to (x_2)_{адс}$,	(2)	$(x)_{адс} + x \to (x_2)_{адс}$,	(2′)
$(x_2)_{адс} \to x_2$,	(3)	$(x_2)_{адс} \to x_2$.	(3′)

В этих механизмах различны вторые стадии. В одном случае это взаимодействие адсорбированных атомов (I), в другом — взаимодействие атома «налетающего» из объема с адсорбированным атомом (II).

Если считать процесс стационарным, то

$$\frac{d\,(x)_{адс}}{dt} = 0,$$

оба механизма приводят к одинаковому выражению для скорости:

$$W = k_1\,(x),$$

где W — скорость рекомбинации атомов, k_1 — константа скорости процесса I и (x) — концентрация атомов в объеме. Который же из этих двух механизмов правилен? Сопоставляя реакции (2) и (2′), мы видим, что первая из них может идти и при отсутствии атомов в газовой фазе, вторая же в этих условиях полностью прекращается. Из этого следует, что в случае $k_2 \gg k_2'$ (механизм I) при прекращении подачи атомов адсорбированные на поверхности атомы очень быстро десорбируются в объем в виде молекул. В другом случае, когда $k_2 \ll k_2'$ (механизм II), адсорбированные атомы должны довольно долго существовать на поверхности, так как единственным процессом, обеспечивающим рекомбинацию, является реакция (2), которая протекает с очень малой скоростью.

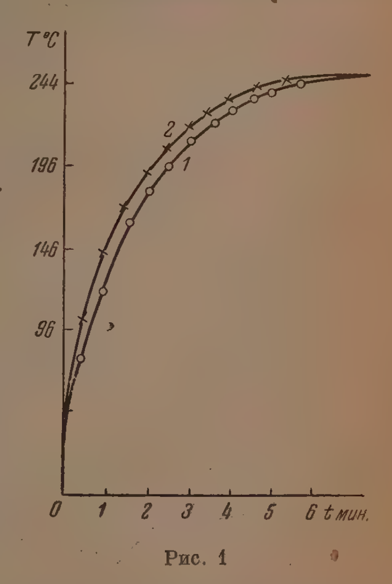


Рис. 1

Ряд авторов на основании различных косвенных предположений склоняется ко второму механизму [4]. Проведенные нами опыты могут дать прямые доказательства этой точки зрения. Для этого были проведены следующие опыты. При изучении рекомбинации атомов водорода на стекле и на ряде других поверхностей, для которых вероятность рекомбинации мала, в указанных выше условиях, была получена следующая кривая зависимости разогрева от времени (рис. 1, кривая *1*), описывающая кинетику установления равновесной концентрации адсорбированных атомов водо-

рода. Если после установления стационарного разогрева выключить разряд, т. е. прекратить подачу атомов на 10 мин. и затем снова включить разряд, то получается другая кривая зависимости разогрева от времени (рис. 1, кривая *2*). Максимальное расхождение по оси времени достигает 20—30 сек. При вторичном выключении и включении разряда кривая *2* точно воспроизводится. Первоначальную кривую *1* можно было восстановить только после продолжительной откачки всей установки до глубокого вакуума. Эти данные однозначно указывают на то, что после воздействия атомов на поверхности стекла в течение десяти минут сохраняется значительное количество адсорбированных атомов. Если, в соответствии с механизмом I, процесс (2) идет с той же скоростью, что и при наличии подачи атомов, то можно показать, что десорбция должна завершиться полностью в течение 1 сек.

По нашим данным, а также по данным других авторов [5], десорбция требует более $10^3 - 10^4$ сек. Следовательно, при рекомбинации $k_2 \ll k_{2'}$.

Расчеты, проведенные на основании данных для рекомбинации атомов азота на никеле, полученных в работе Н. Я. Бубен и А. Б. Шехтер [6], также приводят к механизму II.

Выводы

1. Исследована рекомбинация атомов водорода на молибденовом ангидриде, алюмосиликатном катализаторе, активированном угле. Найдены вероятности рекомбинации на этих катализаторах и показано, что

$$\varepsilon_{(H \to MoO_3)} : \varepsilon_{(H \to AlSi)} : \varepsilon_{(H \to акт.\ уг.)} = 50 : 5 : 1.$$

2. Приведены данные, подтверждающие справедливость механизма рекомбинации атомов, основной стадией которого является взаимодействие атомов из объема с атомами, адсорбированными на поверхности.

Академия Наук СССР
Институт химической физики

Поступила
26.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Лавровская и В. В. Воеводский, Журн. физ. химии, 25, 1050, 1951; ДАН, 63, 151, 1948.
2. О. И. Лейпунский, Acta phys.-chim. URSS, 5, 271, 1936. С. З. Рогинский и А. Б. Шехтер, Acta phys.-chim. URSS, 1, 318, 473, 1934; 10, 379, 1939.
3. Н. Н. Семенов, Acta phys.-chim. URSS, 18, 93, 1943; А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский, Механизм окисления водорода, Изд-во АН СССР, 1949.
4. K. Laidler a. K. Shuler, Journ. Chem. Phys., 17, 1212, 1949.
5. О. И. Лейпунский, Acta phys.-chim. URSS, 2, 737, 1935. J. K. Roberts, Proc. Roy. Soc. A., 161, 151, 1937.
6. Н. Я. Бубен и А. Б. Шехтер, Acta phys.-chim. URSS, 10, 371, 1939.

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ И СТРОЕНИЕ ПЕРЕКИСЕЙ

А. Б. Нейдинг и И. А. Казарновский

Магнитные свойства перекиси водорода и перекисей щелочных и щелочно-земельных металлов изучены еще недостаточно. Исследование магнитной восприимчивости этого класса соединений должно дать дополнительные сведения об их строении.

На основании исследований дипольного момента, рентгеновской структуры и спектров комбинационного рассеяния перекиси водорода, а также приближенных



квантово-механических расчетов была выведена структура, в которой обе группы OH образуют с осью O—O углы около 100°, но расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях [1,2]. Этой структуре не противоречит и химическое поведение перекиси водорода.

Магнитную восприимчивость высокопроцентной перекиси водорода впервые измерили Маас и Хатчер [3] по методу Квинке. Ими было получено для объемной восприимчивости H_2O_2 при 10° С значение $\varkappa = -0{,}88 \cdot 10^{-6}$. Это дает при пересчете на грамм $\chi_g = -0{,}63 \cdot 10^{-6}$ и на моль $\chi_М = -20{,}6 \cdot 10^{-6}$. Несколько измерений восприимчивости водных растворов перекиси водорода в интервале концентраций от 6,5 до 32% H_2O_2 выполнили Савитри и Рао [4].

Что касается перекисей щелочно-земельных металлов, то, как показали исследования рентгеновской структуры BaO_2 и SrO_2 [5], а также CaO_2 [6], эти соединения построены из ионов Me^{++} и O_2^{--} и вследствие эллипсоидальной формы иона O_2^{--} обладают тетрагональными решетками типа карбида кальция. Перекиси щелочных металлов, очевидно, построены из ионов O_2^{--} и ионов Me^{+}.

В литературе имеются данные о магнитной восприимчивости только перекисей натрия и бария. Для Na_2O_2 были получены значения молярной восприимчивости $\chi_М = -24 \cdot 10^{-6}$ [7] и $-28{,}1 \cdot 10^{-6}$ [4]. Данные о магнитной восприимчивости перекиси бария не согласуются между собой: предварительные измерения Дорфмана показали слабый парамагнетизм BaO_2 [8], в то время как, согласно Савитри и Рао, это вещество диамагнитно и обладает восприимчивостью $\chi_М = -40{,}6 \cdot 10^{-6}$ [4].

Нами было предпринято исследование магнитной восприимчивости перекиси водорода и перекисей кальция, стронция и бария.

Экспериментальная часть

Установка для магнитных измерений. Измерения магнитной восприимчивости велись по методу Гуи с большим лабораторным электромагнитом и микровесами. Максимальная напряженность поля электромагнита при силе тока в 70 А и при расстоянии между полюсами в 22 и 50 мм составляла соответственно 25 600 и 13 800 Ое. Питание электромагнита осуществлялось при помощи генератора постоянного тока мощностью в 13 kW и включаемой в качестве буфера аккумуляторной батареи в 80 V.

Микровесы Бунге (без ферромагнитных деталей), снабженные магнитным демпфером, обладали чувствительностью 0,03 мг на деление микрошкалы. Воспроизводимость результатов взвешиваний в магнитном поле лежала в пределах $\pm$ 0,03 мг при комнатной температуре и $\pm$ 0,06 мг при низких температурах, что при изменении веса для диамагнитных веществ в 5—8 мг давало погрешность не более 1%.

Измерения проводились в интервале температур от комнатной до —183° С. Для измерений при низких температурах применялся криостат — дьюаровский сосуд специальной формы, расположенный между полюсами электромагнита. Температура измерялась дифференциальной медно-константановой термопарой. Намерзание влаги на подвесе и стеклянной ампуле с веществом предотвращалось путем пропускания через систему тока сухого азота, не попадавшего в ящик весов.

Установка была прокалибрована по воде и растворам хлористого никеля и проверена по бензолу, хлористому калию и соли Мора. Полученные результаты удовлетворительно совпадают с наиболее надежными литературными данными.

Перекись водорода. Были проведены измерения магнитной восприимчивости водных смесей перекиси водорода в широком интервале концентраций — от 6 до 98% H_2O_2 при комнатной температуре. Наряду с этим была измерена магнитная восприимчивость твердой 98%-ной перекиси водорода в интервале температур от —5 до —183° С. Все измерения проводились параллельно на двух образцах; расхождения между полученными данными не превышали $\pm$1%.

Исходным препаратом служила 30%-ная перекись водорода, чистота которой была проверена качественными реакциями на ионы SO_4^{--} и Cl^- и на нелетучие примеси. Разбавление для приготовления менее концентрированных растворов производилось бидистиллированной водой. Концентрирование осуществлялось в две стадии: до 95% — в эксикаторе над крепкой серной кислотой при вакууме 8—10 мм рт. ст., в темноте; до 98% — вымораживанием перекиси водорода из 95%-ного раствора [3]. Анализ производился путем титрования 0,1 *N* раствором $KMnO_4$.

Измерения магнитной восприимчивости велись при напряженностях поля от 10 000 до 19 000 Ое. Образцы перекиси водорода помещались в тщательно обезжиренные ампулы из иенского стекла диаметром 5,2 мм*. Высота столбика жидкости измерялась при помощи горизонтального микроскопа; навески в ~4 г брались с точностью до 0,1 мг. Измеряемые таким образом объем и вес жидкости позволяли определять плотность исследуемых образцов; погрешность при этих определениях не превышала $\pm$ 0,5%. Найденные значения плотности удовлетворительно совпадали с литературными данными [3].

Погрешность при взвешиваниях в процессе измерений, как правило, не превышала 0,06 мг; изменение веса в магнитном поле составляло от 8 до 30 мг. Значения магнитной восприимчивости при разных напряженностях поля расходились всего лишь на 0,2—0,4%, что указывает на отсутствие в препаратах ферромагнитных примесей.

Измерения показали, что перекись водорода диамагнитна во всем исследованном интервале концентраций и температур **. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Препарат 1. Температура 10—12° С

Содержание H_2O_2 в %	Плотность растворов *	$\chi_g \cdot 10^6$	Содержание H_2O_2 в %	Плотность растворов *	$\chi_g \cdot 10^6$
0	1,00	—0,720	77,23	1,33	—0,559
6,00	1,02	—0,713	81,84	1,35	—0,547
9,93	1,03	—0,706	85,76	1,38	—0,531
19,38	1,07	—0,681	88,95	1,42	—0,523
30,65	1,10	—0,660	94,82	1,42	—0,521
50,44	1,19	—0,598	96,13	1,43	—0,520
62,27	1,26	—0,585	98,16	1,44	—0,520

* Плотности относятся к температуре 17—18° С.

* Диаметр ампул проверялся по всей высоте при помощи горизонтального микроскопа и оказался практически постоянным.

** Независимость восприимчивости от температуры указывает на отсутствие в препаратах парамагнитных примесей.

В области высоких концентраций зависимость магнитной восприимчивости от концентрации раствора выражается прямой линией. Линейной экстраполяцией найдено для восприимчивости 100%-ной перекиси водорода значение $\chi_g = -0{,}520 \cdot 10^{-6}$, что дает $\chi_m = -17{,}7 \cdot 10^{-6}$.

Измерения при низких температурах были проведены на двух препаратах с содержанием 98,16 и 96,66% H_2O_2. Результаты приведены в табл. 2

Таблица 2

Температура, °C	Агрегатное состояние	$\chi_д \cdot 10^6$	
		препарат 1 (98,16% H_2O_2)	препарат 2 (96,66% H_2O_2)
+18,2	Жидкое	—0,520	—
+17,0	»	—	—0,526
+9,8	»	—0,523	—
—5,0	»	—	—0,523
—6,0	Твердое	—	—0,511
—12,2	Переохлажденная жидкость	—0,523	—
—12,2	Твердое	—0,505	—
—28,7	»	—0,508	—
—78,5	»	—	—0,508
—183,0	»	—0,503	—0,510

Из данных табл. 2 видно, что изменение температуры практически не влияет на величину восприимчивости как твердой, так и жидкой перекиси водорода; однако при замерзании имеет место некототрое уменьшение диамагнетизма. Для жидкой перекиси водорода найдено значение $\chi_g = -0{,}520 \cdot 10^{-6}$, для твердой — $\chi_g = -0{,}508 \cdot 10^{-6}$. Уменьшение диамагнитной восприимчивости составляет $0{,}012 \cdot 10^{-6}$ или 2,4%. При замерзании воды наблюдается подобное же уменьшение на 2,2%.

Некоторые авторы указывали на возможность существования при температурах ниже — 110° С модификации перекиси водорода, отличающейся от обыкновенной [9]. Магнитные данные не подтверждают этого предположения.

П е р е к и с и щ е л о ч н о - з е м е л ь н ы х м е т а л л о в. Исследованные препараты перекисей кальция, стронция и бария имели состав, указанный в табл. 3 *.

Таблица 3

Перекись кальция			Перекись стронция			Перекись бария	
	Препарат 1	Препарат 2		Препарат 1	Препарат 2		Препарат 1
CaO_2	92,18%	93,15%	SrO_2	94,30%	95,90%	BaO_2	94,60%
$CaCO_3$	1,52%	1,53%	$SrCO_3$	2,45%	1,65%	$BaCO_3$	3,72%
$Ca(OH)_2$	5,38%	4,15%	$Sr(OH)_2$	2,15%	1,60%	$Ba(OH)_2$	0,88%
H_2O	0,92%	1,17%	H_2O	1,10%	0,85%	H_2O	0,80%

Препараты перекиси кальция были окрашены в светлокремовый цвет, а препараты перекисей стронция и бария были бесцветными.

* Препараты перекисей кальция, стронция и бария были получены и проанализированы А. В. Веденеевым.

Исследуемые препараты тщательно измельчались в агатовой ступке и просеивались через медное сито в 200 меш. Ампулы перед заполнением их порошком прокаливались при 300° С в вакууме для удаления следов адсорбированной влаги. Все операции по подготовке препаратов и заполнению ампул производились в «сухой» камере. Заполненные ампулы откачивались и запаивались в вакууме.

Измерения магнитной восприимчивости проводились при напряженностях поля от 9 000 до 11 000 Ое и, как правило, при двух температурах: комнатной и —183° С. Все исследованные образцы оказались при комнатной температуре диамагнитными, однако их диамагнитная восприимчивость заметно уменьшалась с понижением температуры *, не обнаруживая при этом зависимости от напряженности поля. Такого рода эффект может быть вызван только присутствием в препаратах парамагнитных примесей. По способу получения препаратов CaO_2, SrO_2 и BaO_2 [10] можно было предположить наличие в них небольших примесей супероксидов щелочноземельных металлов MeO_4, которые действительно парамагнитны [11]. С целью устранения этих примесей препараты подвергались в течение 3 час. нагреванию до 200° С. В результате нагревания препараты перекиси кальция становились бесцветными; при этом, как показали контрольные анализы, содержание активного кислорода оставалось практически неизменным. Диамагнитная восприимчивость образцов, подвергшихся предварительному нагреванию, оказалось заметно большей, чем до нагревания; это подтвердило предположение о присутствии в исходных препаратах примесей супероксидов MeO_4.

При расчете молярной восприимчивости поправки на восприимчивость примесей гидроокисей и карбонатов не вводились, так как эти поправки практически не сказываются на конечном результате.

Полученные данные приведены в табл. 4

Таблица 4

	Удельная восприимчивость $\chi_g \cdot 10^6$ при 18°			Молярная восприимчивость (18°) $\chi_m \cdot 10^6$
	препарат 1	препарат 2	среднее значение	
CaO_2	—0,32	—0,34	—0,33	—23,8
SrO_2	—0,271	—0,269	—0,27	—32,3
BaO_2	—0,24	—	—0,24	—40,6

Как видно из этой таблицы, все перекиси щелочно-земельных металлов диамагнитны.

Обсуждение результатов

Полученные данные позволяют сделать некоторые выводы о строении перекисей. Диамагнетизм перекиси водорода прежде всего исключает предложенную ранее формулу, по которой перекисная группа обладает таким же строением, как молекула кислорода; вместе с тем отпадает и формула $H_2O...O$ [12], так как обе эти структуры должны были бы быть парамагнитными**. Диамагнетизм перекисей щелочно-земельных металлов находится в согласии с рентгеноструктурными данными [5, 6], показавшими эквивалентность обоих атомов кислорода в ионе O_2^{--} и наличие между ними ковалентной связи.

* Препарат перекиси кальция при —183° С был даже слабо парамагнитен.

** Таким образом, магнитные данные подтверждают вывод, сделанный одним из авторов [13] еще в 1930 г. на основании простого модельного расчета.

Представляет интерес сопоставление величин диамагнитной восприимчивости перекиси водорода и перекисей металлов. Оценка диамагнитного инкремента иона O_2^{--} была произведена с использованием известных инкрементов ионов металлов [18]. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

	Молярная восприимчивость перекиси $\chi_M \cdot 10^6$	Инкремент иона металла $\chi \cdot 10^6$	Инкремент иона O_2^{--} $\chi_{O_2^{--}} \cdot 10^6$
Na_2O_2	−24,0 [7]	−2,0	−18,0
CaO_2	−23,8	−8,3	−15,5
SrO_2	−32,3	−15,0	−17,3
BaO_2	−40,6	−24,5	−16,1
		Среднее значение	−17±1*

* Интересно отметить, что расчет, проведенный по данным Энгюса [15], привел к близкому значению $\chi_{O_2^{--}} = 17,4 \cdot 10^{-6}$

Найденное значение диамагнитного инкремента иона O_2^{--} позволяет сопоставить эту величину со значением восприимчивости перекиси водорода ($\chi_M = -17,7 \cdot 10^{-6}$). Близкое совпадение этих величин указывает на большое сходство электронной структуры группы O—O в перекиси водорода и в перекисях металлов

$$H\,[:\ddot{\underset{..}{O}} - \ddot{\underset{..}{O}}:]\,H \qquad [:\ddot{\underset{..}{O}} - \ddot{\underset{..}{O}}:]^{--}.$$

Это сходство сказывается и в межатомных расстояниях. Исследования рентгеновской структуры перекисей стронция и бария [5] привели после некоторого уточнения [16] к расстоянию O—O в 1,48 Å, практически совпадающему с величиной 1,47 Å в перекиси водорода [1].

Сопоставление магнитных и рентгеноструктурных данных указывает на эквивалентность обоих атомов кислорода в молекуле H_2O_2 и тем самым подтверждает приведенную выше структуру этой молекулы.

Изложенные данные демонстрируют генетическую связь между перекисью водорода и перекисями металлов и находятся в согласии с известным критерием Д. И. Менделеева [17].

Выводы

1. Исследованы магнитные свойства водных смесей перекиси водорода в интервале концентраций от 6 до 98% H_2O_2, а также твердой 98%-ной перекиси водорода в интервале температур от −5 до −183° С. Установлен диамагнетизм перекиси водорода во всем исследованном интервале концентраций и температур. Значение молярной восприимчивости 100%-ной перекиси водорода при комнатной температуре найдено равным $\chi_M = -17,7 \cdot 10^{-6}$.

2. Измерена магнитная восприимчивость перекисей кальция, стронция и бария. Установлен диамагнетизм этих соединений и найдены значения молярной восприимчивости при 18° С:

$$\chi_{CaO_2} = -23,8 \cdot 10^{-6}; \quad \chi_{SrO} = -32,3 \cdot 10^{-6}; \quad \chi_{BaO_2} = -40,6 \cdot 10^{-6}.$$

3. Из этих значений, а также из литературных данных для перекиси натрия, вычислен диамагнитный инкремент иона O_2^{--}. Найдено значение

$$\chi_{O_2^{--}} = [-17 \pm 1] \cdot 10^{-6}.$$

4. Магнитные и рентгеноструктурные данные указывают на сходство внутренней структуры иона O_2^{--} и изоэлектронной молекулы перекиси водорода.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
24.VIII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Linton a. O. Maass, Canad. Journ. Res., 7, 81, 1932; Chia-Si-Lu, E. Hughes a. P. Giguère, Journ. Am. Chem. Soc., 63, 1507, 1941; A. Simon u. F. Feher, Zs. Elektrochem., 41, 290, 1935; W. Penney a. E. Sutherland, Journ. Chem. Phys., 2, 492, 1934; P. Giguère a. S. Schomaker. Journ. Am. Chem. Soc., 65, 2025, 1943.
2. И. А. Казарновский, Журн. физ. химии, 14, 320, 1940.
3. O. Maass a. W. Hatcher, Journ. Am. Chem. Soc., 42, 2548, 1920; 44, 2472, 1922.
4. K. Savithri a. S. R. Rao, Proc. Ind. Acad. Sci., 16, A, 221, 1942.
5. J. Bernal, E. Djatlowa, J. Kasarnowsky, S. Reichstein, A. Ward, Zs. Krist., 92, 344, 1935.
6. В. П. Котов и С. И. Райхштейн, Журн. физ. химии, 15, 1057, 1941.
7. W. Klemm u. H. Sodomann, Zs. anorg. allg. Chem., 225, 273, 1935.
8. Я. Г. Дорфман, Доклад на 4 физ.-хим. конференции, 1930.
9. K. Geib u. P. Harteck, Ber., 65, 1551, 1932.
10. E. Riesenfelf u. H. Nottebohm, Zs. anorg. Chem., 90, 371, 1915.
11. P. Ehrlich, Zs. anorg. allg. Chem., 252, 370, 1914.
12. A. van Arkel u. J. de Boer, Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, 47, 593, 1928.
13. И. А. Казарновский, Журн. физ. химии, 1, 93, 1930.
14. W. Klemm, Zs. anorg. allg. Chem., 244, 377, 1940.
15. W. Angus, Proc. Roy. Soc., (London) A, 136, 569, 1932.
16. В. П. Бутузов, ДАН, 58, 1411, 1947.
17. Д. И. Менделеев, Основы химии, 1, 1947, стр. 440; Журн. РФХО, 3, 248, 1871.

ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНО-БУТАНОВОЙ СМЕСИ МЕТОДОМ ДИФФУЗИОННОГО ПЛАМЕНИ

П. М. Стадник и О. К. Бодня

Несмотря на обилие работ по исследованию природы химических процессов, сопровождающих горение углеводородов *, еще и до настоящего времени многие закономерности остаются нераскрытыми. Особенно это относится к диффузионным пламенам, где многие исследователи склонны считать окисление горючего чисто тепловым явлением. Последнее, видимо, объясняется тем, что отсутствовала подходящая методика улавливания продуктов окисления в условиях высокой температуры диффузионного пламени. Нам удалось построить довольно совершенную установку, позволяющую извлекать из пламени образующиеся в нем продукты и накапливать их в количестве, достаточном для проведения качественных и количественных определений.

В основе метода лежит идея «закалки» реакции на поверхности холодной воды.

Методика работы

Принцип действия установки, схема которой представлена на рис. 1, заключается в следующем. Окисление углеводорода осуществляется в реакционном сосуде *1*, внутренняя полость которого беспрерывно омывается дестиллированной водой, подающейся циркуляционным насосом *2*. Таким образом, факел диффузионного пламени находится в пространстве, ограниченном водяными стенками, на которых и происходит «закалка» продуктов реакции. Дестиллированная вода в количестве 400 см^3 заливается в сборный колокол *3*, имеющий две горловины,— в центральную, на шлифе вставлена горелка для подвода кислорода и горючего. Боковая горловина через холодильник *4* сообщается с нижней трубкой стеклянного центробежного насоса *2*, ротор *6* которого приводится во вращение мотором *5*. Под влиянием насоса вода, пройдя холодильник *7*, поднимается на поглотительную колонку *8*, наполненную кусочками битого стекла, и дальше собирается в колокол *а*, переливается через края центральной трубки реакционного сосуда, омывая стенки последней, попадает снова в сборный колпак *3*, откуда в забирается циркуляционным насосом.

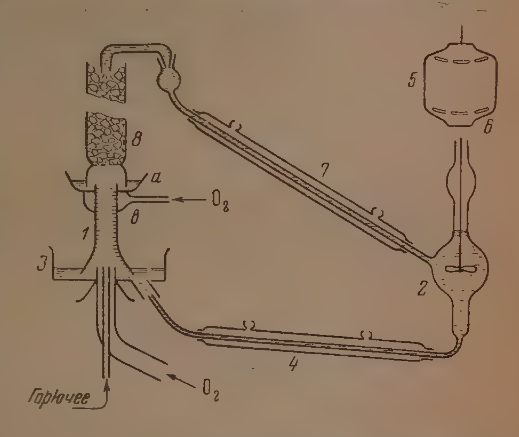


Рис. 1. Схема установки для изучения диффузионного пламени

Газообразное горючее промерялось реометром и подводилось к центральной трубке металлической горелки. Во внешнюю трубку подавался через реометр кислород из баллона или же из электролизера, работающего под повышенным давлением.

Реакционный сосуд, выполненный из листовой меди и тщательно покрытый оловом, был сконструирован, как это видно из рисунка, так, что допускал подвод добавочного кислорода непосредственно к факелу пламени. С этой целью центральная трубка реакционного сосуда, имевшая диаметр 18 мм, в верхней части окружена особой муфтой *в* и таким образом создано кольцевое пространство, в которое через боковой патрубок и

* См., например, Н. М. Эмануэль, ДАН, 59, 1137, 1948.— *Редакция.*

подается кислород. Отсюда кислород направляется через ряд маленьких отверстий (30 шт.), проделанных в стенке центральной трубки реакционного сосуда, и в виде мелких пузырьков увлекается водой в сборный колпак *3*, где отделяется от воды. Такой способ подачи кислорода обеспечивает равномерность горения и уничтожает вибрацию факела пламени. Все части установки выполнены из стекла, за исключением горелки и реакционного сосуда, однако приняты были все меры против попадания металла в циркулирующую в установке воду. С этой целью горелка заделана в особый стеклянный кожух и внутри покрыта целлулоидным лаком. Реакционный сосуд также тщательно лакирован упомянутым лаком.

Газообразные продукты реакции, как установлено рядом опытов, содержат пары альдегидов и кислот. Поглощение их в дрексельных склянках, благодаря барботированию жидкости, сопряжено с вибрацией и колебанием пламени, а также вызывает необходимость изготовления специальных устройств для отсасывания продуктов реакции и поддержания давления в реакционном сосуде на определенном постоянном уровне.

Поглотительная колонка *8*, длиной 40 см, наполненная битым стеклом и орошаемая водой, вполне обеспечивает промывку газообразных продуктов реакции и поглощение летучих органических веществ. Число оборотов мотора, приводящего во вращение ротор насоса, регулировалось так, что за одну минуту вся вода, залитая в установку, совершала три цикла, что соответствует производительности насоса, равной 1200 $см^3$ воды в минуту.

Объектом исследования была техническая пропано-бутановая смесь, имевшая, согласно паспорту, состав: 50% пропана, 40% бутана и 10% пентана. Кроме того была изучена окись углерода как топливо, не содержащее водорода.

При окислении пропано-бутановой смеси нас интересовал выход перекисей, альдегидов и кислот в зависимости от количества кислорода, пошедшего на сжигание. Известно, однако, что в пламенах может образовываться перекись водорода вследствие термической диссоциации паров воды:

$$H_2O \rightleftarrows H + OH$$

с последующей рекомбинацией гидроксильных молекул в молекулы H_2O_2. Для оценки количества образующейся таким образом перекиси водорода мы и подвергли изучению диффузионное пламя окиси углерода.

Циркуляционная жидкость подвергалась, с одной стороны, химическому, а с другой,— полярографическому исследованию. Последнее, однако, проводилось лишь с целью качественной расшифровки как перекисей, так и альдегидов.

Для определения перекисей бралось 10 $см^3$ циркуляционной воды, добавлялось 5 $см^3$ 10% раствора KJ и столько же 10% H_2SO_4 и проба оставлялась на сутки в темном месте. На следующий день выделившийся иод оттитровывался 0,01 *N* раствором гипосульфита. Выход перекиси в молях относился к 1 молю сгоревшего газа. Альдегиды определялись в 10 $см^3$ циркуляционной воды по иодометрическому методу Гагедорна — Иенсена. Этот чувствительный метод, как известно, основывается на том, что в щелочной среде $K_3Fe(CN)_6$ является окислителем и под влиянием альдегидов переходит в $K_4Fe(CN)_6$.

Избыток $K_3Fe(CN)_6$ определяется иодометрически:

$$2K_3Fe(CN)_6 + 2KJ \rightarrow 2K_4Fe(CN)_6 + J_2.$$

Кислоты оттитровывались обычным способом с 0,01 *N* NaOH и метилоранжем в качестве индикатора, однако ввиду малых количеств кислоты для анализа необходимо было брать 100 $см^3$ циркуляционной воды.

Следует отметить, что опыты велись на техническом кислороде и повторялись также с применением электролитического кислорода. Данные опытов полностью совпадали. Кроме указанных анализов, как отмечалось ранее, циркуляционная вода подвергалась полярографическому исследованию для определения химической природы перекисей и альдегидов.

Результаты опытов и их обсуждение

Многократно проведенные анализы циркуляционной воды на содержание в ней перекисей, альдегидов и кислот показывают, что выход этих продуктов зависит от соотношения между горючим и кислородом.

На рис. 2 представлены в виде кривых результаты окисления пропано-бутановой смеси кислородом. На оси ординат отложены выходы указанных продуктов в молях на моль горючего, умноженные на 10^3, а по оси абсцисс — отношения количества кислорода, фактически подведенного в реакционный сосуд, к количеству, теоретически необходимому для полного окисления горючего в CO_2 и воду.

Все данные, необходимые для построения данного графика, рассчитаны, исходя из состава пропано-бутановой смеси: C_3H_8—50%; C_4H_{10}—40% и C_5H_{12}—10%.

Как явствует из приводимого рисунка, максимальный выход перекисей и альдегидов соответствует стехиометрическому соотношению пропано-бутановой смеси и кислорода. С увеличением избытка кислорода выход альдегидов падает почти до нуля, в то время как перекиси, начиная с соотношения 1,7 и выше, сохраняют постоянное значение около $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ моля на моль окисленной пропано-бутановой смеси.

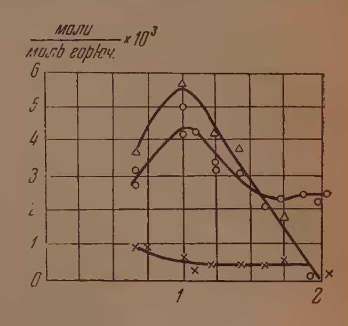


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов от количества кислорода, подаваемого на сжигание. ○ — перекиси, Δ — альдегиды, × — кислоты

Что касается кислот, то выход их постепенно падает, начиная с минимальных количеств кислорода, при которых еще удается добиться устойчивого диффузионного пламени, до момента прекращения образования альдегидов, после чего образование кислот почти прекращается. При недостатке кислорода, когда $\frac{O_{2\,\text{практ.}}}{O_{2\,\text{теорет.}}} > 1$, как видно из рисунка, выход перекисей и альдегидов падает, хотя для образования кислот условия, видимо, являются еще благоприятными.

Полярографическое исследование циркуляционной воды проводилось с целью выяснения качественного состава перекисей и альдегидов. Необходимо отметить, что в настоящее время еще недостаточно хорошо изучен фон, на котором наиболее резко проявляются волны того или иного полярографируемого объекта. Наиболее достоверными потенциалами восстановления, найденными для некоторых перекисей, следует считать данные, приведенные в работе М. Б. Неймана, А. А. Добринской и В. И. Гнюбкина [1], которые для проверки возможности полярографирования перекисей специально их синтезировали.

Таблица 1

Наименование перекиси	Потенциал восстановления, вольты	Фон
Метилгидроперекись . . .	—0,6	0,01N HCl
Перекись этила	—0,5	То же
Перекись водорода	—0,8	»

Данные по некоторым перекисям имеются также в работе И. А. Коршунова [2], М. Б. Неймана и М. И. Гербера [3]. По данным этих авторов для перекисей, появление которых можно ожидать в условиях диффузионного пламени, потенциалы восстановления имеют величины, приведенные в табл. 1.

При полярографировании циркуляционной воды мы с целью создания необходимого фона разбавляли анализируемой жидкостью 1 мл 1 N раствора соляной кислоты до 100 см³. На полярограммах, снятых с такого раствора, ясно обнаруживаются волны, соответствующие потенциалам полуволны: — 0,56—0,8 и — 1,05 V. Последняя наиболее резко выражена. Кроме того, обнаруживается слабо выраженная волна при — 0,5 V.

Таким образом, можно считать установленным наличие в продуктах окисления метилгидроперекиси, перекиси этила и перекиси водорода.

Следует отметить, что волны, хотя и ясно различимы, для количественных определений малопригодны, так как являются слишком пологими и трудно измерить их точную высоту.

Природа волны, имеющей место при потенциале — 1,05 V, нами не выяснена.

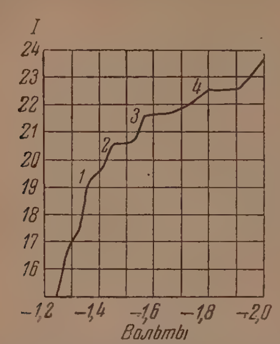


Рис. 3. Полярограмма для циркуляционной воды: фон 0,2 *N* раствор NH_4Cl

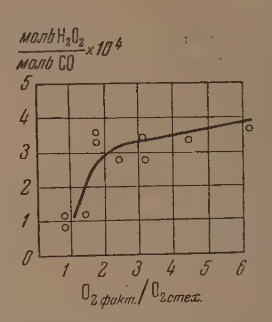


Рис. 4. Выход перекиси водорода, образующейся в пламени окиси углерода

Альдегиды при полярографировании на фоне 0,2 *N* NH_4Cl дают хорошо очерченные волны, как это видно из приводимого рисунка одной из полярограмм.

На рис. 3, представляющем полярограмму циркуляционной воды, ясно видны четыре волны: волна *1*, видимо, обусловлена или формальдегидом или же изовалериановым альдегидом, для которых, по литературным данным, потенциалы очень близки — соответственно — 1,38 и — 1,36 V. Волна *2*, потенциал полуволны которой отвечает значению — 1,41 V, нами не идентифицирована из-за отсутствия необходимых литературных данных по потенциалам восстановления различных альдегидов. Волна *3* вызвана или ацетальдегидом или же пропионовым альдегидом, для которых значения потенциала совпадают и равны — 1,6 V. Волна *4*, естественно, обусловлена водородом.

Данные по окислению окиси углерода представлены на рис. 4. По оси абсцисс отложены отношения кислорода, фактически подведенного к пламени, к количеству кислорода, необходимому согласно стехиометрическому уравнению реакции горения CO, а на оси ординат—выход перекиси водорода в молях на моль сгоревшей окиси углерода, умноженный на 10^4. Как видно из хода кривой, начиная от стехиометрического соотношения, $\frac{O_{2\,\text{факт.}}}{O_{2\,\text{стех}}} = 1$, вплоть до 2,0 выход перекиси резко повышается.

Дальнейшее увеличение количества кислорода, подаваемого для сжигания, вызывает лишь незначительное увеличение выхода H_2O_2.

Если сравнить количество перекиси водорода, образующейся в результате термической диссоциации паров воды в пламени окиси углерода, с количеством перекисей, возникающих в пламени углеводородов, то видно, что во втором случае выход перекисей при стехиометрическом количестве кислорода превосходит в 30 раз таковое для случая окиси углерода.

Интересным фактом является то, что при окислении пропано-бутановой смеси в случае двукратного избытка кислорода органические перекиси почти не образуются, так как на полярограммах циркуляционной жидкости в этом случае отсутствуют соответствующие им волны, в то время как волна перекиси водорода ясно обнаруживается. Таким образом, следует считать, что при избытке кислорода в случае окисления углеводородов образуется

только перекись водорода. Однако наиболее важным фактом является то, что в диффузионном пламени, в условиях довольно высокой температуры, в среднем 2500° С [4], образуются те же самые продукты, которые обнаруживаются при проведении реакции взрывным методом или методом холоднопламенного окисления. Так, при изучении взрывной реакции в смеси $CH_4 + O_2$ [5], нами неизменно обнаруживалась перекись.

В условиях холоднопламенного окисления углеводородов перекись и альдегиды всегда образуются в значительных количествах [6, 7, 1, 8].

В настоящее время цепная природа процесса взрывного и холоднопламенного окисления не вызывает сомнения. Данные наших опытов показывают, что и в случае диффузионного пламени образуются те же продукты.

Возникновение органических перекисей, альдегидов и кислот в диффузионном пламени не может быть истолковано с точки зрения тепловой теории. Только с позиций цепной теории становится понятным появление этих продуктов. Однако нужно признать, что в диффузионном пламени цепной процесс может развиваться своеобразно, поскольку развитие цепей ограничено объемом зоны пламени, где устанавливается подходящее соотношение реагирующих компонентов, обеспечивающее скорость распространения пламени, равную скорости истечения горючего газа в зону горения. В этом случае трассы развития цепей представляются в виде снопа, развивающегося навстречу потоку горючего. Естественно, что для обоснования этой точки зрения требуются дополнительные экспериментальные данные.

Выводы

1. Разработана новая методика улавливания промежуточных продуктов в диффузионных пламенах, позволяющая при атмосферном давлении сжигать значительные количества веществ. Методика основана на «закалке» реакции на поверхности холодной воды.

2. Изучено диффузионное пламя, сопровождающее горение пропано-бутановой смеси в кислороде и окиси углерода в кислороде.

3. Методом химического и полярографического анализа жидкости, находившейся длительное время в контакте с пламенем, доказано образование в диффузионном пламени метил-гидроперекиси, перекиси этила, перекиси водорода, альдегидов и кислот.

4. Показано, что в диффузионном пламени окиси углерода образуется перекись водорода, однако выход этой перекиси на моль сгоревшего газа значительно меньше количества тех перекисей, которые образуются в пламени пропано-бутановой смеси.

5. Высказано соображение о цепной природе процессов, протекающих в диффузионном пламени.

Государственный университет
Ужгород

Поступила
25.X.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, А. А. Добринская и В. И. Гнюбкин, Механизм образования холодного пламени бутана, Изд. Университет физико-химии и химической технологии, Москва, 1940.
2. И. А. Коршунов, Уч. зап. Горьковского университета, 15, 133, 1949.
3. М. Б. Нейман и М. И. Гербер, Журн. аналит. химии, 1, 211, 1946.
4. Льюис и Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, ГИИЛ, Москва, 1948, стр. 439.
5. М. В. Поляков, П. М. Стадник и И. М. Неймарк Журн. физ. химии, 4, 584, 1936.
6. К. И. Иванов и В. Л. Савинова, Журн. прикл. химии, 8, 64, 1935.
7. К. И. Иванов, Проблемы кинетики и катализа, IV, 1940 стр. 143.
8. М. Б. Нейман, Успехи химии, 3, 2, 1938. D. M. Newitt a. L. Tornes, Journ. Chem. Soc., 1656, 1937.

О ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ. IX

АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ ПРИ СОПРИКОСНОВЕНИИ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ И ПРИ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

В. И. Нестерова и А. Н. Фрумкин

В одной из ранее опубликованных работ этой серии [1] была исследована адсорбция кислорода на гладкой платине при комнатной температуре, а также при прогревании металла до 900°.

В настоящей работе исследовалась адсорбция кислорода на платинированной платине в соприкосновении с воздухом, кислородом и при анодном окислении. Окисление в кислороде было исследовано при различных температурах.

Метод, система измерения и аппаратура были в основном те же, что в работе А. И. Шлыгина и А. Н. Фрумкина [2], видоизмененные для обеспечения возможности длительного выдерживания электрода в атмосфере кислорода или воздуха. В качестве электролита была использована нормальная серная кислота. Электрод получался гальваническим осаждением Pt на платиновую жесть. Перед каждой серией опытов снималась пробная анодная кривая заряжения (т. е. кривая, снятая при анодной поляризации), начиная с потенциала, близкого к обратимому водородному, которая давала возможность оценить величину поверхности электрода. При снятии кривых заряжения поляризация проводилась током силою $3 \cdot 10^{-3}$ A, т. е. при плотности тока 10^{-4} А/см^2, считая на видимую поверхность электрода, температура 20—22° С. Потенциалы (ординаты) приведены по отношению к нормальному водородному электроду и выражены в вольтах; абсциссы выражают пропущенное количество электричества в кулонах на см^2 видимой поверхности электрода.

Окисление газообразным кислородом

Опыты по окислению электрода молекулярным кислородом производились следующим образом: электрод предварительно доводился в электролите до водородного потенциала насыщением газообразным водородом. Затем электролит сливался, и через влажный сосудик, содержавший электрод, пропускался кислород или воздух. Электрод окислялся, таким образом, различные отрезки времени во влажной атмосфере. После окисления потенциал электрода измерялся до впуска раствора серной кислоты. Контакт создавался благодаря соприкосновению электрода с влажными стенками сосуда. После этого нормальная серная кислота впускалась в ячейку, и снималась катодная кривая заряжения.

Типичная катодная кривая заряжения платины, окисленной молекулярным кислородом в присутствии влаги в течение суток, приведена на рис. 1, кривая *1*. Максимальный потенциал, который был достигнут в этом случае, составляет 1,136 V. В интервале 1,0—0,7 V происходит снятие кислорода с поверхности платины. Наиболее пологий ход кривой, соответствующий наибольшему количеству восстанавливаемого кислорода, наблюдается примерно при 0,9 V. От 0,7 до 0,35 V происходит быстрое изменение потенциала, емкость электрода в этом интервале потенциалов наименьшая. При дальнейшей катодной поляризации начинается посадка водорода на поверхность, и скорость изменения потенциала вновь уменьшается. Длина кислородной задержки служит мерой количества адсорбированного кислорода, длина водородной—величины поверхности электрода. Положение кислородной задержки по оси потенциалов характеризует

прочность связи кислорода. Чем прочность связи больше, тем более отрицателен (менее положителен) потенциал, при котором происходит восстановление. Влияние длительности окисления влажным кислородом хорошо видно из сопоставления кривых *1* и *2* рис. 1. Как указано выше, кривая *1* была получена после окисления в течение суток. После этого на том же электроде были сняты кривые после окисления в течение 16 и 60 суток, которые дали практически совпадающие результаты. После 60-суточного окисления потенциал достиг 1,14 V. Соответствующая катодная кривая

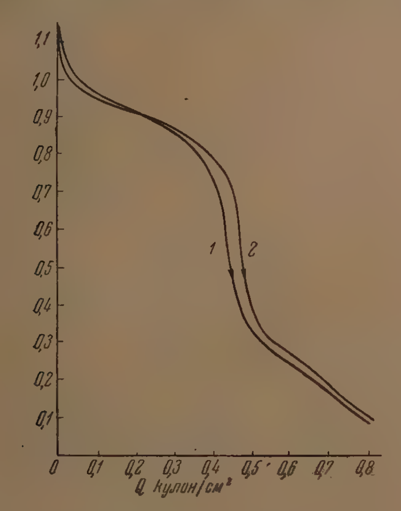


Рис. 1. Кривая *1* — катодная кривая заряжения после окисления платинированной платины в течение суток; кривая *2* — то же после окисления в течение 60 суток

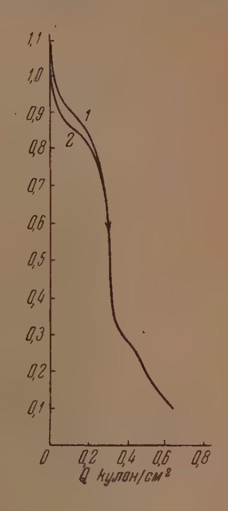


Рис. 2. Кривая *1* — катодная кривая заряжения после окисления платинированной платины в течение суток; кривая *2* — то же после окисления в течение суток с последующим выдерживанием в азоте в течение 4 суток

приведена на рис. 1, кривая *2*. Сопоставление кривых *1* и *2* приводит к интересному результату, характерному для поведения окисленной поверхности платины. Как видно из длины кислородной задержки, количество связанного на поверхности платины кислорода продолжает расти после окисления в течение суток; однако количество кислорода, который снимается в начале катодной поляризации при более положительных потенциалах (выше 0,9 V), уменьшается. Иначе говоря, наряду с повышением количества связанного кислорода и заполнением поверхности платины происходит изменение его состояния, выражающееся в увеличении прочности связи с металлом, вследствие чего затрудняется его восстановление *. Этот постепенно происходящий процесс «упрочнения» выступает и в других условиях. При длительном окислении на изменение, зависящее от упрочнения, накладывается эффект дальнейшего окисления. Еще более отчетливо наблюдается упрочнение, если отделить его от процесса окисления. На рис. 2 приведены две кривые заряжения, из которых кривая *1* получена непосредственно после суточного окисления во влажном кислороде, а кривая *2* после выдерживания предварительно также окисленного электрода в течение 4 суток в азоте. Общее количество кислорода в обоих

* Как показали Ц. И. Залкинд и Б. В. Эршлер [3], заметные изменения состояния адсорбированного кислорода происходят уже в течение долей секунды после его посадки на поверхности платины.

случаях теперь одинаково, но положение кривой *2* указывает на упрочнение кислорода, причем, в отличие от рис. 1, количество слабо связанного кислорода в этом случае не пополняется за счет продолжения процесса окисления. При таком выдерживании, как видно из рис. 2, снижение энергетического уровня адсорбированного кислорода сказывается также в том, что с течением времени потенциал электрода делается более положительным. В атмосфере кислорода, благодаря продолжающемуся процессу окисления поверхности, значение потенциала, которое в начальный период взаимодействия с кислородом смещается в положительную сторону, достигает постепенно некоторой предельной величины (1,14 V). Согласно литературным данным, потенциал платинового кислородного электрода при длительном выдерживании, достигнув предельного положительного значения, начинает несколько смещаться обратно в сторону отрицательных значений. Это различие в поведении связано, повидимому, с тем, что обычно опыты проводились с электродом, частично или полностью погруженным в электролит, в то время как в наших опытах электрод находится в газовой среде, будучи покрыт только смачивающей пленкой раствора (см. ниже). Укажем еще, что окисление поверхности платинированного электрода кислородом, растворенным в электролите, происходит относительно очень медленно. На рис. 3 приведена кривая, полученная после выдерживания электрода в течение двух суток в нормальной H_2SO_4, насыщенной O_2; как видно, кислородная задержка на ней практически отсутствует.

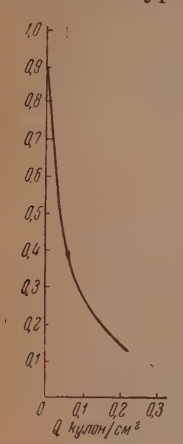


Рис. 3. Катодная кривая заряжения после выдерживания платинированной платины в нормальной H_2SO_4, насыщенной O_2, в течение 2 суток

Окисление анодной поляризацией

Анодное окисление производилось в той же ячейке. Данные по устойчивости потенциала после прекращения анодной поляризации приведены в работе А. И. Шлыгина и А. Н. Фрумкина [2]. Заметим, что, в то время как анодная кривая заряжения в области, в которой происходит посадка кислорода, имеет практически прямолинейный ход, при катодной поляризации после анодного окисления получаются такие же S-образные кривые, как и при восстановлении поверхности, окисленной молекулярным кислородом. Если анодная поляризация была доведена до потенциалов, которые устанавливаются при окислении молекулярным кислородом, то получающиеся при катодной поляризации кривые заряжения практически не отличаются от кривых заряжения, описанных выше. На рис. 4 и 5 приведены две типичные кривые заряжения, полученные после анодной поляризации. В отличие от рис. 1—3 и 6, катодные кривые заряжения на этих рисунках проведены справа налево, чтобы облегчить их сопоставление с анодными кривыми. Анодная кривая рис. 4 (кривая *1*) была доведена до потенциала 1,187 V, после чего поляризация была прекращена на 30 сек., в течение которых потенциал сместился на 0,058 V в катодную сторону. После этого была получена катодная кривая *2* рис. 4. Кривая *2* рис. 5 получена после анодной поляризации до 1,265 V, ход которой выражен кривой *1* рис. 5, и перерыва поляризации на 30 сек., во время которого потенциал сместился на 0,08 V, т. е. до 1,185 V. На том же рис. 5 нанесена пункиром катодная кривая *3*, полученная после поляризации до 1,428 V; после размыкания тока потенциал электрода упал до 1,30 V. Для удобства сравнения с кривой *2* последняя расположена по оси абсцисс так, чтобы она пересекла кривую *2* в ее начальной точке. Как видно, повышение потенциала, до которого доводится электрод при анодной поляризации,

увеличивает длину кислородной задержки, т. е. количество адсорбированного кислорода. Длина кислородной задержки, однако, все же остается того же порядка, что и длина водородной задержки, иначе говоря, покрытие кислородом платинированной платины при этих условиях поляризации не достигает заполнения моноатомного слоя. При повышении предварительной анодной поляризации несколько изменяется форма катодных

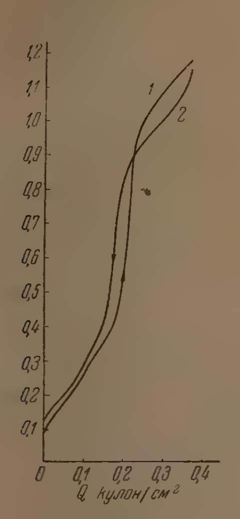


Рис. 4. Кривая *1* — анодная кривая заряжения платинированной платины; кривая *2* — катодная кривая заряжения после анодной поляризации до 1,187 V и перерыва поляризации на 30 сек.

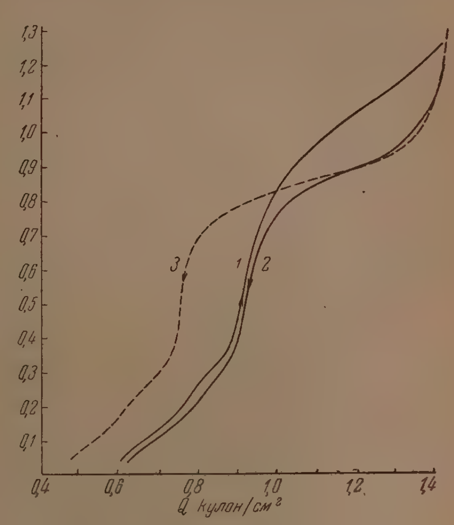


Рис. 5. Кривая *1* — анодная кривая заряжения платинированной платины; кривая *2* — катодная кривая заряжения после анодной поляризации до 1,265 V и перерыва поляризации на 30 сек.; кривая *3* — катодная кривая заряжения после анодной поляризации до 1,428 V и перерыва поляризации на 30 сек.

кривых, что особенно хорошо видно из сопоставления кривых *2* и *3* рис. 5. Несмотря на увеличение общего количества связанного кислорода, количество кислорода, который восстанавливается при более положительных потенциалах, например, между 1,2 и 0,9 V, не возрастает. Иначе говоря, прочность связи кислорода, посаженного при более высоких анодных поляризациях, в среднем больше, чем для кислорода, посаженного при более слабой поляризации. При повышении потенциала, до которого доводится анодная поляризация, наблюдается также сужение интервала потенциалов, в котором происходит снятие кислорода; иначе говоря, кислородная задержка по своей форме несколько более приближается к горизонтальной площадке. Подобные же изменения формы кислородной задержки наблюдаются, если при анодной поляризации слабым током длительно поддерживать потенциал электрода при некотором постоянном положительном значении.

Окисление кислородом при повышенной температуре

Для выяснения влияния температуры на процесс окисления поверхности была проведена серия измерений после нагревания до температуры 22, 100, 200, 300, 400° C (рис. 6). Перед нагреванием электрод тщательно отмывался от серной кислоты и высушивался при 5 мм давления. Опыт показал, что в случае недостаточно тщательного удаления кислоты, при нагревании происходит быстрое разрушение поверхности электрода.

В случае кривых A, C, D, E и F окисление проводилось при указанных температурах в течение часа, в случае кривой B—24 часа при 22°. Сопоставление кривых A, B, C, D, E и F рис. 6 приводит к следующим выводам. При повышении температуры скорость окисления значительно увеличивается. Так, количество кислорода на поверхности, которое можно обнаружить после окисления в течение 1 часа при 100° (кривая C), превышает таковое после окисления в течение 24 час. при 22° (кривая B), после окисления же в течение 1 часа при 22° (кривая A) вообще почти не наблюдается кислородной задержки. Максимальный эффект окисления получается

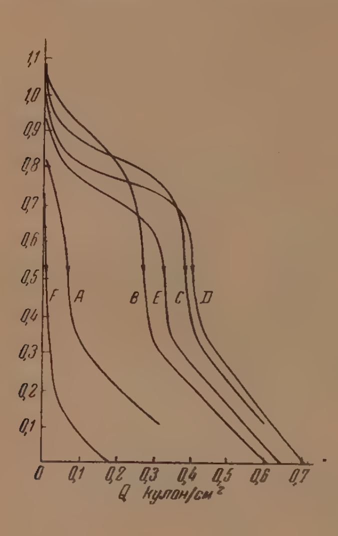


Рис. 6. Катодные кривые заряжения платинированной платины после окисления при различных температурах. A — окисление в течение 1 часа при 22°, B — в течение 24 час. при 22°, C — 1 час при 100°, D — 1 час при 200°, E — 1 час при 300°, F — 1 час при 400°

при 200° (кривая D). Дальнейшее повышение температуры до 300° приводит к некоторому уменьшению количества связанного кислорода (кривая E) которое, судя по длине водородной части кривой, не вызвано общим изменением поверхности электрода. Повидимому, при этой температуре происходит частичная диссоциация поверхностных окислов. Дальнейшее повышение температуры до 400° (кривая F) приводит к резкому уменьшению как общей поверхности, так и количества связанного кислорода. Помимо изменения общего количества связанного кислорода, при повышении температуры наблюдается увеличение прочности связи кислорода, как это видно из положения кислородных задержек на кривых B, C, D, E по оси ординат.

Изменение состояния поверхности платинированного электрода со временем

Метод кривых заряжения обнаруживает необратимое изменение состояния поверхности платинированного электрода с течением времени. Изменение это протекает вначале быстрее, а затем замедляется, так что величина поверхности приближается к некоторому предельному значению, которое уже не изменяется далее при комнатной температуре. Особенно быстрое изменение поверхности происходит при промывании электрода раствором серной кислоты после окисления его молекулярным кислородом. Мы предполагали первоначально, что при этом происходит растворение платины; однако микрохимическими методами не удалось обнаружить ожидаемых количеств платины в растворе. Повидимому, изменение поверхности обусловлено не растворением, а рекристаллизацией; остается, однако, неясным, почему процесс рекристаллизации ускоряется при опи-

санном способе обработки. Электрод с такой «дезактивированной» поверхностью в присутствии кислорода приобретает заметно менее положительный потенциал, чем свежеплатинированный.

Выводы

Исследование адсорбции влажного кислорода на платинированной платине методом кривых заряжения показывает, что адсорбция кислорода — медленно протекающий процесс. Количество адсорбированного кислорода продолжает возрастать даже после многосуточного пребывания платины в нем. Одновременно происходит увеличение прочности связи адсорбированного кислорода, выражающееся в затруднении снятия его при катодной поляризации. Такое же упрочнение наблюдается и при длительном выдерживании окисленной поверхности электрода без соприкосновения с кислородом. Протекание наряду с процессом адсорбции процесса упрочнения связи атомов кислорода с поверхностью, который, вероятно, является первой стадией превращения их в настоящие фазовые окислы, приводит к тому, что поверхность электрода не может придти в равновесие с газообразным кислородом и что, следовательно, не может установиться равновесный кислородный потенциал. При повышении температуры скорость адсорбции кислорода возрастает и одновременно происходит значительное увеличение прочности связи кислорода. При 300° С наблюдается уменьшение количества связанного кислорода, повидимому, вследствие диссоциации адсорбированного слоя. При дальнейшем повышении температуры наблюдается рекристаллизация поверхности. При окислении платинированной платины анодной поляризацией наблюдаются сходные явления, как и при окислении молекулярным кислородом. Количество кислорода на поверхности увеличивается при увеличении потенциала, до которого была доведена анодная поляризация. При этом также несколько увеличивается и прочность связи. Прочность связи возрастает в этом случае и при «выдерживании» электрода при постоянном потенциале. Количества кислорода, которые могли быть обнаружены на поверхности платинированной платины при окислении как молекулярным кислородом, так и анодной поляризацией, меньше, чем это соответствовало присоединению атома кислорода к каждому из поверхностных атомов платины.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова.

Поступила
1. XI. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Эршлер, Г. А. Деборин, А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, сер. химич., 5, 1065, 1937.
2. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, 3, 791, 1935.
3. Ц. И. Залкинд и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 25, 565, 1951.

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ НА ГРАНИЦЕ РТУТЬ/РАСТВОР И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ВЕЛИЧИНУ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ ДВОЙНОГО СЛОЯ

В. И. Мелик-Гайказян

Возможность образования полимолекулярных слоев на границе ртуть/раствор адсорбированными из раствора органическими молекулами была впервые экспериментально доказана А. Н. Фрумкиным, А. В. Городецкой и П. Чугуновым [1]. Они вычисляли толщины адсорбционного слоя на основании проведенных ими измерений пограничного натяжения этой границы раздела при помощи уравнения Гиббса. Из результатов вычислений, а также из формы построенной по ним изотермы адсорбции следовало, что в случае $1N$ и $2N$ растворов Na_2SO_4, содержащих соответственно капроновую кислоту и фенол в концентрациях больших 0,9 от концентрации насыщения, на поверхности ртути начинается образование полимолекулярных слоев этих веществ. Измерения поверхностного натяжения проводились при потенциалах —0,4 и —0,6 V против нормального каломельного электрода, причем полученные при этих потенциалах результаты были очень близки друг к другу.

В проведенной нами работе наличие полимолекулярных слоев на границе ртуть/раствор обнаруживалось по дополнительному понижению значений емкости двойного слоя по сравнению со значениями, соответствующими монослою. Такое понижение емкости наблюдалось в случае растворов различных электролитов, насыщенных н.-гексиловым спиртом или содержащих н.-октиловый спирт в концентрации, не меньшей $^1/_2$ концентрации насыщения, при потенциалах, близких к потенциалу точки нулевого заряда поверхности ртути, покрытой адсорбционным слоем. В случае растворов тех же электролитов, насыщенных н.-амиловым или н.-бутиловым спиртом, образование полимолекулярных слоев нами не было обнаружено.

Экспериментальная часть

Кривые зависимости дифференциальной емкости двойного слоя от потенциала электрода снимались нами в двух ячейках, отличных друг от друга как по своей конструкции, так и по площади испытуемого электрода. В одной из ячек испытуемым электродом является ртутная капля, имеющая форму сферы. Эта ячейка вместе с использованной нами измерительной схемой описана в предыдущей статье [2]. Все измерения, если обратное специально не оговорено, проводились в этой ячейке. Вторая ячейка изображена на рис. 1. Испытуемым электродом в ней является ртуть, залитая в воронку B, впаянную в дно ячейки. Площадь рабочей поверхности этого электрода равна 6 см², т. е. более чем в 100 раз превышает поверхность капли, являющейся электродом в первой ячейке [2]. Вспомогательным электродом служит платиновая сетка A, расположенная параллельно поверхности ртутного электрода на расстоянии ~3 мм от него. На рис. 1 эта сетка показана в разрезе. H — нормальный каломельный электрод, служащий электродом сравнения. Обновление поверхности испытуемого электрода осуществляется пропусканием из резервуара P через кран K некоторого количества ртути в воронку B. При этом верхние слои ртути, находящейся в воронке B, переливаются через ее края и удаляются из ячейки через кран M. Следует указать, что значения емкости в случае чистых растворов в наших опытах не понижались с увеличением времени, протекшего после обновления поверхности. Такое понижение иногда наблюдается за счет загрязнения обновленной поверхности ртути поверхностно-активными органическими примесями, проникающими к ней из раствора [3].

Использованные в работе реактивы очищались так же, как это описано в предыдущей статье [2].

Все измерения проводились в атмосфере водорода. Последний перед поступлением в ячейку пропускался предварительно через специальную промывалку, наполненную раствором того же состава, что и раствор, наливаемый в ячейку. Это было необходимо во всех тех случаях, когда раствор в ячейке содержал поверхностно-активное вещество.

так как в противном случае обескислороживание приводило бы к понижению объемной концентрации поверхностно-активного вещества. В случае растворов, содержащих избыток поверхностно-активного вещества в виде капель, промывалка заливалась не раствором, а этим же поверхностно-активным веществом. Насыщенный поверхностно-активным веществом раствор готовился отстаиванием такой системы в течение 6 — 8 час. до полного ее просветления, после чего раствор отделялся от плавающих на поверхности капелек органического вещества посредством делительной воронки.

Все измерения проводились при температуре 25° С.

Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 2 приведены емкостные кривые, снятые в 1 N растворе KCl, содержащем н.-октиловый спирт в следующих концентрациях: $5\cdot10^{-4}$; $1\cdot10^{-3}$ и $2\cdot10^{-3}$ M/л (насыщ.). Пунктиром изображена емкостная кривая, снятая в чистом 1 N растворе KCl. Из приведенных кривых видно, что с повышением концентрации спирта емкостная кривая претерпевает следующие изменения: расширяется область адсорбции, и, вместо обычно наблюдаемого в этой области на емкостной кривой плоского минимума, значения емкости в интервале потенциалов от —0,3 до 0,6 V понижаются, а начиная с $E > |-0,6|$ V — несколько повышаются по сравнению со значениями емкости, отвечающими этому плоскому минимуму. Кроме того, понижается доступная измерению высота катодного пика [2]. Обратную последовательность изменения формы кривой можно получить, если пропускать через раствор, насыщенный н.-октиловым спиртом, газообразный водород, поступающий в ячейку непосредственно из водородной установки, минуя промывалку. Проходя через ячейку, пузырьки водорода уносят с собой некоторую часть спирта и понижают его концентрацию в растворе, налитом в ячейку. На рис. 3 приведены емкостные кривые, снятые в следующих растворах: в 1N растворе KCl, насыщенном н.-октиловым спиртом и содержащем капли спирта в растворе; в том же растворе, отдекантированном от капелек спирта, а также после трехчасового и восьмичасового пропускания водорода через последний раствор. Аналогичный опыт с выдуванием был поставлен и в ячейке с большим стационарным электродом (рис. 1) и дал такие же результаты.

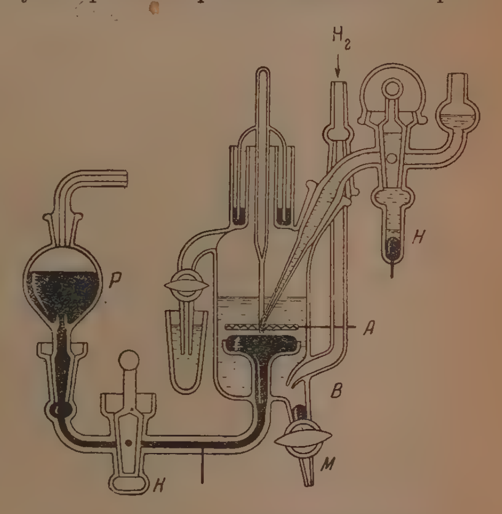


Рис. 1. Ячейка с большим электродом

В предыдущей статье [2] на примере растворов н.-бутилового спирта в 3 N KCl было показано, что с увеличением объемной концентрации поверхностно-активного вещества минимум на емкостной кривой понижается и уплощается. Образующийся на границе раздела адсорбционный слой при этом мономолекулярен. Последнее следует из результатов расчета, проделанного Т. А. Крюковой и А. Н. Фрумкиным [4] на основании электрокапиллярных измерений, проведенных ими в аналогичных растворах и при тех же условиях.

Полагая, что в случае молекул спиртов того же гомологического ряда плоский минимум на емкостной кривой соответствует мономолекулярному слою, можно определить величину емкости, отвечающей такому слою. Значение емкости при концентрации, выше которой на емкостной

кривой минимум перестает быть плоским, отвечает, повидимому, емкости монослоя с наиболее плотной в данных условиях упаковкой.

В табл. 1 приведены значения емкости, полученные при частоте в 20 000 гц для потенциала $E = -0{,}6$ V (область максимальной адсорбции), при котором изменениями в адсорбционном слое, вызванными изменением величины скачка потенциала, можно практически пренебречь, и дифференциальная емкость, следовательно, равна истинной емкости двойного слоя.

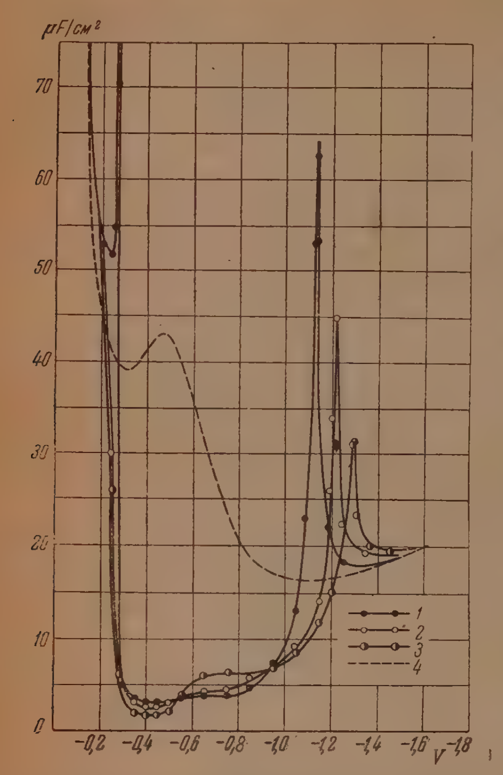


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости двойного слоя, полученные для 1 N раствора KCl, содержащего н.-октиловый спирт в следующих концентрациях: 0; $5\cdot10^{-4}$; $1\cdot10^{-3}$ и $2\cdot10^{-3}$ м/л (насыщ.); *1* — $5\cdot10^{-4}$ M раствор н.-октилового спирта в 1 N KCl, *2* — $1\cdot10^{-3}$ M раствор н.-октилового спирта в 1 N KCl; *3* — $2\cdot10^{-3}$ M раствор н.-октилового спирта в 1 N KCl; *4* — чистый 1 N раствор KCl

Появление дополнительного минимума на емкостной кривой (рис. 2, 3) с минимальной емкостью в 2 μF/см² вместо 3,7 μF/см², для 1 N раствора KCl, насыщенного н.-октиловым спиртом, может быть лишь следствием образования полимолекулярных слоев при потенциалах, близких к точке нулевого заряда покрытой поверхности. Этот вывод подтверждается возрастанием значений емкости до 6 — 7 μF/см² при потенциалах отрицательнее —0,6 V в результате разрушения и десорбции полимолекулярных слоев при удалении от точки нулевого заряда на 400 — 500 mV. Причины подъема дифференциальной емкости до значений, превышающих нормальную емкость, соответствующую монослою, при этом те же, что и причины, ведущие к появлению пиков на границах области адсорбции. Следует указать, что в рассматриваемой области потенциалов десорбируются только молекулы, образующие полислои, а первый слой адсорбированных

Таблица 1

Значения дифференциальной емкости двойного слоя в μF/см² на ртутном электроде, покрытом адсорбционными слоями мономолекулярной толщины $E = -0{,}6$ V; $f = 20\,000$ гц; $T = 25$°C

Электролит	Название спирта	Объемная концентрация спирта в M/л	Емкость в μF/см²
3N KCl	н-бутиловый	$3\cdot10^{-1}$ насыщ.	5,2
1N KCl	н-бутиловый	$7\cdot10^{-1}$ »	5,3
1N KCl	н-амиловый	$3\cdot10^{-2}$	4,4
»	н-гексиловый	$1\cdot10^{-2}$	4,0
»	н-октиловый	$5\cdot10^{-4}$	3,7

молекул остается на поверхности ртути. Вследствие этого десорбция полислоев не сопровождается резким изменением емкости двойного слоя, и высота соответствующего пика дифференциальной емкости обычно очень мала. Однако в некоторых случаях пики заметной высоты были все же обнаружены нами. В качестве примера можно привести емкостную кривую (рис. 4), снятую при частоте в 15 гц в ячейке с большим стационарным электродом в 1 *N* растворе KCl, насыщенном н.-октиловым спиртом.

На процесс десорбции при потенциалах от —0,5 до —0,7 V указывает также резкое возрастание значений поляризационного сопротивления

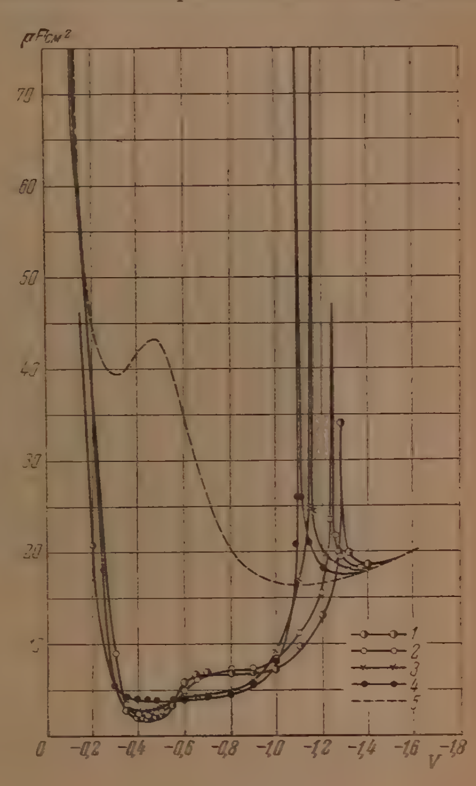


Рис. 3. — Кривые дифференциальной емкости двойного слоя для растворов 1 *N* KCl, в которых концентрация н.-октилового спирта понижалась продуванием через ячейку чистого водорода. *1* — 1 *N* раствор, насыщенный н.-октиловым спиртом (капли спирта в растворе); *2* — 1 *N* раствор KCl, насыщенный н.-октиловым спиртом (капли отдекантированы); *3* — через ячейку в течение 3 час. пропускался водород; *4* — через ячейку в течение 8 час. пропускался водород; *5* — чистый 1 *N* раствор KCl

в этом интервале потенциалов в тех случаях, когда на емкостной кривой наблюдается описанный нами минимум.

При переходе к потенциалам более положительным, чем потенциал минимума, начинающаяся десорбция молекул, образующих первый адсорбционный слой, приводит к разрушению и десорбции молекул следующих слоев, и поэтому в этом случае не удается отделить десорбцию полислоев от десорбции монослоя.

С целью проверки влияния концентрации электролита на емкость полислоев были проведены измерения емкости в разбавленных растворах KCl, насыщенных н.-октиловым спиртом в присутствии и в отсутствии поливалентных катионов.

На рис. 5 изображены участки емкостных кривых, отвечающих области адсорбции, снятых в 1 *N*, 0,1 *N* и 0,01 *N* растворах KCl, насыщенных н.-октиловым спиртом. Из этих кривых видно, что с понижением концентрации электролита емкость в минимуме понижается, минимум расширяется и сдвигается в сторону положительных потенциалов. Самое низкое наблюдавшееся нами значение емкости составляло всего 0,9 μF/см².

Из кривых рис. 6, снятых в 0,01 N растворе KCl, насыщенном н.-октиловым спиртом и содержащем в качестве добавки $La_2(SO_4)_3$ в концентрациях 0; 0,002 N и 0,01 N, следует, что прибавление поливалентного электролита оказывает такое же влияние на величину емкости в области минимума, как и повышение концентрации KCl. Из расположения кривых на рис. 6 на основании работы М. А. Ворсиной и А. Н. Фрумкина [5] можно сделать вывод, что точка нулевого заряда покрытой поверхности лежит при несколько более положительном потенциале, чем потенциал, при котором наблюдается минимум емкости.

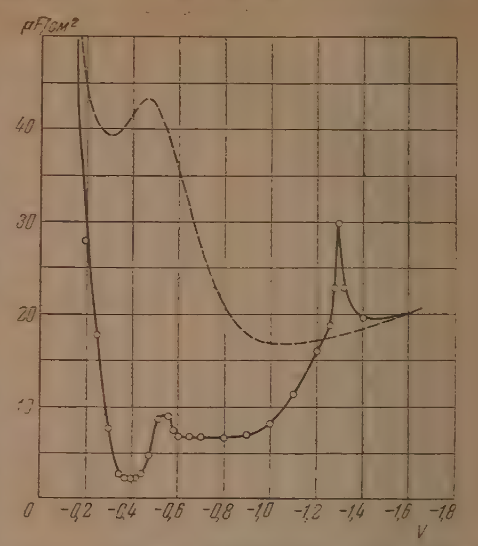


Рис. 4. Кривая дифференциальной емкости двойного слоя, полученная на большом электроде в 1 N. растворе KCl, насыщенном н.-октиловым спиртом. Частота 15 Hz

Увеличение емкости при переходе к более отрицательным потенциалам, возможно, связано не только с десорбцией полислоев, но и с проникновением ионов двойного слоя в полислой, которое должно оказать совершенно такое же влияние на величину дифференциальной емкости, что и десорбция. Увеличение заряда поверхности, связанное с повышением концентрации электролита и с присутствием поливалентных катионов, должно способствовать как десорбции, так и облегчению проникновения ионов в полислой и вести к повышению емкости.

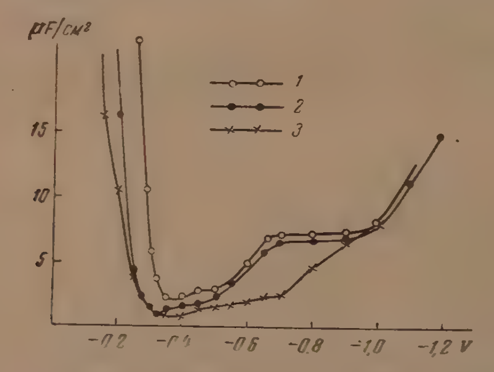


Рис. 5. Кривые дифференциальной емкости двойного слоя, полученные в 1 N, 0,1 N и 0,01 N растворах KCl, насыщенных н.-октиловым спиртом. *1* — 1 N KCl, насыщенный октиловым спиртом; *2* — 0,1 N KCl, насыщенный октиловым спиртом; *3* — 0,01 N KCl, насыщенный октиловым спиртом

Зависимость способности катионов проникать в полислой от их природы обнаруживается при сопоставлении кривых, полученных с различными электролитами, насыщенными н.-октиловым спиртом (рис. 7). Из этих кривых видно, что различные катионы действительно по-разному

проникают через пленку адсорбированного вещества, причем ионы водорода и лития показывают наибольшее проникновение. Аналогичная зависимость была обнаружена в случае тех же растворов, насыщенных н.-гексиловым спиртом.

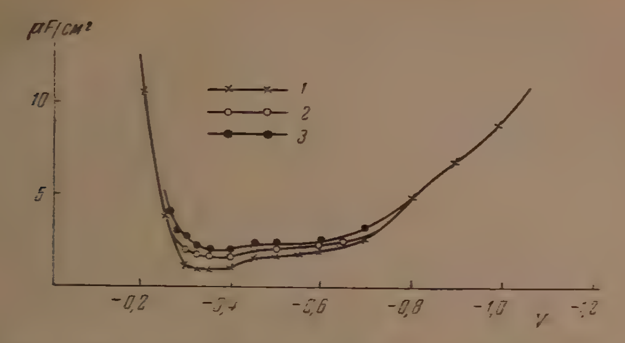


Рис. 6. Кривые дифференциальной емкости двойного слоя, полученные в 0,01 N растворе KCl, насыщенном н.-октиловым спиртом и содержащем поливалентный электролит в виде добавки. *1* — 0,01 N KCl, насыщенный октиловым спиртом; *2* — 0,01 N KCl + 0,002 N $La_2(SO_4)_3$, насыщенный октиловым спиртом; *3* — 0,01 N KCl + 0,01 N $La_2(SO_4)_3$, насыщенный октиловым спиртом

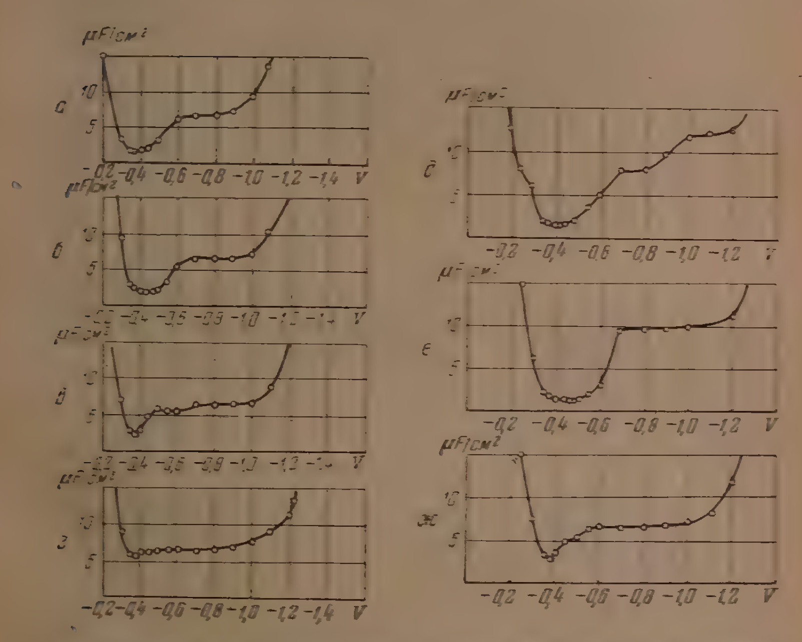


Рис. 7. Кривые дифференциальной емкости двойного слоя, снятые в насыщенных н.-октиловым спиртом нормальных растворах: *а* — CsCl, *б* — KCl, *в* — LiCl, *г* — HCl, *д* — $AlCl_3$, *е* — $BaCl_2$, *ж* — $MgCl_2$

Приношу глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за руководство настоящей работой как при ее проведении, так и при обсуждении полученных результатов.

Выводы

Обнаружено, что в растворах хлоридов металлов первой, второй и третьей групп периодической системы элементов, содержащих н.-октиловый спирт в концентрациях, не меньших $^1/_2$ концентрации насыщения $1 \cdot 10^{-3}$ м/л, образуются полимолекулярные слои при потенциалах, близких к точке нулевого заряда покрытой поверхности. Полимолекулярные слои обнаружены также в случае тех же растворов, насыщенных н.-гексиловым спиртом. Минимальное значение емкости в случае 1 N раствора KCl, насыщенного н.-октиловым спиртом, составляет $2 \mu F/см^2$, в то время как емкость поверхности, покрытой монослоем, равна $3{,}7 \mu F/см^2$. В 0,01 N растворе KCl, насыщенном н.-октиловым спиртом, минимальная емкость равна $0{,}9 \mu F/см^2$.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
1.XI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая и П. Чугунов, Acta phys. chim. URSS, 1, 12, 1934.
2. В. И. Мелик-Гайказян, Журн. физ. хим., 26, 560, 1952.
3. М. А. Проскурнин и А. Н. Фрумкин, Trans. Farad. Soc., 31, 110, 1935; D. Grahame, Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 1207, 1941; 68. 301, 1946.
4. Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 23, 819, 1949.
5. М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин, ДАН, 24, 918, 1939; Журн. физ. химии, 17, 295, 1943.

ДВОЙНЫЕ СИСТЕМЫ ДВУХКОЛЬЧАТЫХ МОЛЕКУЛ С УЧАСТИЕМ ИНДОЛА

В. М. Кравченко и И. С. Пастухова

В предыдущих работах [1,2] было выяснено, что ряд веществ, обладающих двухкольчатым строением молекул, — нафталин, инден и изохинолин образуют попарно три двойные системы, относящиеся к простейшему типу непрерывных твердых растворов; они же в сочетании с двухкольчатым кислородсодержащим гетероциклом — кумароном — дают твердые растворы с минимумом или эвтектикой (кумарон — нафталин). Таким образом, введение в такого рода смеси кумарона приводит к диаграммам, отличающимся от простого типа твердых растворов.

Еще большее разнообразие типов диаграмм равновесия жидкость — кристаллы, выявленное в настоящем исследовании, наблюдается в сочетаниях названных веществ с индолом — азотсодержащим двухкольчатым — гетероциклом.

Среди описанных ниже систем находится также система индол — бензол, изучение которой представило интерес, в частности, потому, что шестичленное кольцо бензола входит в структуры остальных двухкольчатых компонентов.

Прикладное значение исследованных систем связано с местонахождением их компонентов в значительных количествах в технически важных смесях — продуктах коксования каменного угля (сырой бензол, смола) и др., для разделения которых необходимо знание соответствующих диаграмм равновесия фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Индол в исходном состоянии представлял собою однородные белые мелкие кристаллы, обладавшие специфическим слабым запахом, плавившиеся при температуре 53,0° (+0,1°); температура кипения расплава 253,8—254,0° (p = 750 мм рт. ст.). Постоянство физических характеристик и близость их к лучшим литературным данным позволили принять этот препарат индола для исследования без дополнительной очистки.

Инден, нафталин, изохинолин и бензол очищались, как указано в статьях [1, 2]. Температуры плавления (кристаллизации) подготовленных препаратов были следующие: т. пл. индена от — 1,7 до —1,8°, т. пл. нафталина 80,0 (±0,1°), т. пл. изохинолина 24,0 (±0,1°), т. пл. бензола 5,5—5,45°.

Методом исследования равновесных систем для нахождения зависимости между температурой кристаллизации и составом смесей избран был термический анализ, дополнявшийся визуальными наблюдениями. Лабораторная установка, позволявшая фиксировать изменение температуры с точностью ±0,1°, описана в [3].

Двухкомпонентные системы с участием индола

1. Система индол — инден, $C_8H_7N — C_9H_8$. Мы не встречали в литературе указаний на предыдущие исследования этой системы. Результаты наших опытов представлены в табл. 1. Равновесия между жидкой и кристаллической фазами в смесях индола с инденом, как видно на рис. 1, относятся к простейшему типу непрерывных твердых растворов замещения. Линия начала кристаллизации, связывающая точки плавления компонентов (рис. 1), близка к прямой, только при приближении к точке плавления

Таблица 1

Система индол—инден

Индол		Инден		Температура кристаллизации, °С	
весовой %	молярный %	весовой %	молярный %	начало	конец
100,00	100,00	0,00	0,0	53,0	52,9
89,60	89,5	10,40	10,5	47,1	46,5
80,96	80,8	19,04	19,2	42,5	42
70,90	70,7	29,10	29,3	37,0	36
59,40	59,2	40,60	40,8	30,5	29
49,64	49,4	50,36	50,6	25,8	24
36,10	35,9	63,90	64,1	17,5	16
24,94	24,8	75,06	75,2	12,1	11
20,41	20,3	79,59	79,7	9,5	8
15,15	15,1	84,85	84,9	6,5	5
7,18	7,1	92,82	92,9	0,9	—1
0,00	0,0	100,00	100,00	—1,7	—1,8

индена она слегка изгибается ($\Delta t \sim 1°$ на участке 80—100% индена). Показательны также весьма незначительные интервалы между температурами начала и конца кристаллизации всех изучавшихся смесей $\sim 1—2°$

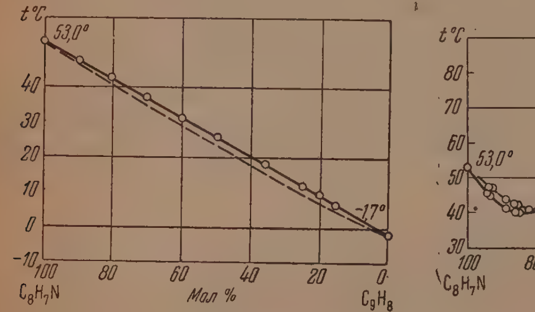


Рис. 1. Система индол — инден

Рис. 2. Система индол — нафталин

(табл. 1), поэтому линия конца кристаллизации (пунктир) на рис. 1 почти сливается с линией начала кристаллизации, что, вообще говоря, наблюдается очень редко.

Все изученные смеси индола с инденом кристаллизовались из расплавов при интенсивном перемешивании практически без переохлаждения.

2. Система индол—нафталин, C_8H_7N — $C_{10}H_8$. Частично эта система исследовалась Ферратини и Гарелли [4], однако их результаты недостаточны для ее характеристики. Наши данные приведены в табл. 2. Индол с нафталином из жидкой фазы (расплав) кристаллизуются, образуя систему твердых растворов с эвтектическим разрывом сплошности. Эвтектике отвечает ~ 80 мол.% индола и температура $\sim 40°$. На диаграмме (рис. 2) нанесена кривая линия (штрих-пунктир) идеальной растворимости нафталина ($Q = 4610$ кал/моль), рассчитанная по уравнению И. Ф. Шредера [5]: $\ln x = Q\ (1/T - 1/T_1)\,/\,R$. Экспериментальная кривая начала кристаллизации ограниченных твердых растворов, опускающаяся от точки плавления нафталина к точке эвтектики, располагается на рис. 2 выше идеальной логарифмики нафталина. Такое расположение опытных и рассчитанных кривых t, x на диаграмме системы

Таблица 2

Система индол — нафталин

Индол		Нафталин		Температура кристаллизации, °C	
весовой %	молярный %	весовой %	молярный %	начало	конец
100,00	100,0	0,00	0,0	53,0	52,9
93,80	94,3	6,20	5,7	47,2	46
92,68	93,3	7,32	6,7	46,7	45,3
87,98	88,9	12,02	11,1	43,8	40,8
85,02	86,1	14,98	13,9	43	40,2
84,31	85,5	15,69	14,5	42,5	40,1
80,91	82,3	19,09	17,7	40,9	40,1
78,48	79,9	21,52	20,1	40,0	40,0
74,92	76,6	25,08	23,4	41,7	40
73,32	75,0	26,68	25,0	42,3	40
68,89	71,7	30,11	28,3	44,1	40
65,17	67,2	34,83	32,8	46,2	40
58,80	61,0	41,20	39,0	50,6	40,2
51,95	54,2	48,05	45,8	53,5	40,5
44,69	46,9	55,31	53,1	57,7	41,5
41,00	43,2	59,00	56,8	59,3	43,0
36,90	38,9	63,10	61,1	61,2	46,0
30,07	32,0	69,93	68,0	65,3	52,5
25,10	26,8	74,90	73,2	67,2	57
18,05	19,4	81,95	80,6	71,1	—
10,75	11,6	89,25	88,4	75,1	—
0,00	0,0	100,00	100,0	80	79,8

индол—нафталин указывает, что она относится к типу промежуточному между непрерывным твердым раствором и эвтектической системой и приближается к случаю твердых растворов с минимумом [6].

Переохлаждаемость расплавов в опытах по изучению кристаллизации этой системы при соблюдении непрерывного перемешивания не превышала 2—4°.

3. Система индол—изохинолин, C_8H_7N — C_9H_7N. Насколько мы можем судить, данная система в литературе не описана. Результаты выполненных нами опытов собраны в табл. 3. Они показывают, что индол с изохинолином образуют соединение в отношении 1 : 1 по реакции

$$C_8H_7N + C_9H_7N \rightleftarrows C_8H_7N.C_9H_7N,$$

которому на диаграмме t, x отвечает четкий конгруэнтный максимум при температуре ~24°. Несингулярный характер этого максимума (рис. 3) указывает на значительную диссоциацию соединения индола с изохинолином при 24°.

Исходные компоненты рассматриваемой системы образуют с возникшим в ней соединением две эвтектики: первая содержит ~65 мол.% индола и кристаллизуется ~+3°, вторая содержит ~28 мол.% индола, и ей отвечает температура от —4 до —5°.

Эвтектические температурные остановки фиксировались не на всех кривых термического анализа, а лишь на снятых для смесей, близких к эвтектикам (табл. 3). Запаздывание эвтектической кристаллизации связано с малой скоростью зарождения центров кристаллизации химического соединения и небольшой линейной скоростью роста его кристаллов сравнительно с соответствующими характеристиками для начальных компонентов системы. Индол и изохинолин в тех участках системы, где они кристаллизовались первыми, выпадали из расплавов очень легко, с переохлаждением от 1 до 3°. Наоборот, соединение $C_8H_7N \cdot C_9H_7N$ кристалли-

Таблица 3

Система индол—изохинолин

Индол		Изохинолин		Температура кристаллизации, °С	
весовой %	молярный %	весовой %	молярный %	начало	эвтектика
100,00	100,0	0,00	0,0	53,0	—
83,05	84,4	16,95	15,6	36,1	—
78,12	79,8	21,88	20,2	31,2	—
73,02	74,9	26,98	25,1	24,5	
67,91	70,0	32,09	30,0	15,3	+3,5
64,20	66,4	35,80	33,6	7,5	+3
62,05	64,2	37,95	35,8	6,1	—3
57,22	59,6	42,78	40,4	15,6	—
48,15	50,6	51,85	49,4	23,7	—
47,92	50,4	52,08	49,6	23,8	—
44,35	46,8	55,65	53,2	23,7	—
38,95	41,3	61,05	58,7	18,4	—
34,67	36,9	65,33	63,1	12,5	—
30,22	32,3	69,78	67,7	5,8	—5
28,10	30,1	71,90	69,9	—1,1	—4,5
26,17	28,1	73,83	71,9	—4,3	—4,3
24,42	26,3	75,58	73,7	—1	—5
20,64	22,3	79,36	77,7	3,5	—
15,71	16,9	84,29	83,1	9,3	—
10,70	11,7	89,30	88,3	15,5	—
0,00	0,0	100,00	100,0	24,0	—

зовалось из расплавов с трудом, со значительным переохлаждением (5—10°), для борьбы с которым применялись затравки. Принимая во внимание эти обстоятельства, координаты t, x точек, нанесенных на рис. 3, уточнялись путем сопоставления кривых нагревания с кривыми охлаждения соответствующих смесей.

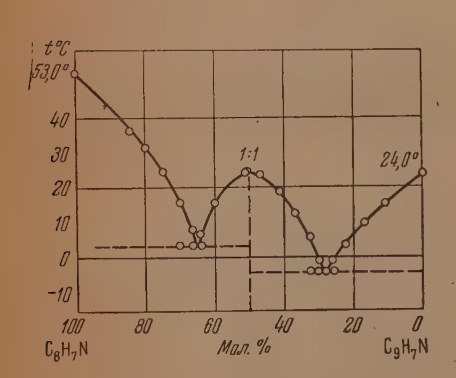


Рис. 3. Система индол—изохинолин

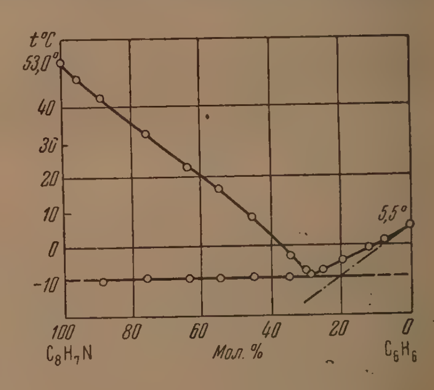


Рис. 4. Система индол—бензол

4. Система индол — бензол. Частично эта система описана в работе [4]. Наши данные, полностью ее характеризующие, представлены в табл. 4. Из них видно, что индол с бензолом образуют систему простого эвтектического типа. Эвтектике отвечает состав: ~28 мол.% индола и ~72 мол.% бензола; температура ее кристаллизации ~ —9,5°. Линия идеальной растворимости бензола ($Q = 2350$ кал/моль), рассчитанная по уравнению И. Ф. Шредера [5], располагается на рис. 4 явно ниже участка

Таблица 4

Система индол—бензол

Индол		Бензол		Температура кристаллизации, °С	
весовой %	молярный %	весовой %	молярный %	начало	эвтектика
100,00	100,0	0,00	0,0	53,0	—
97,10	95,7	2,90	4,3	48	—
92,30	88,9	7,70	11,1	42,6	—11
82,42	75,8	17,58	24,2	32,1	—10
72,50	63,8	27,50	36,2	21,8	— 9,7
64,39	54,6	35,61	45,4	15,6	— 9,4
55,53	45,5	44,47	54,5	8,0	— 9,4
44,42	34,8	55,58	65,2	—4,0	— 9,4
38,42	29,4	61,58	70,6	—8	— 9,4
33,40	25,0	66,60	75,0	—7	— 9,4
26,42	19,3	73,58	80,7	—4,5	— 9,4
16,51	11,6	83,49	88,4	—1,5	—10
10,90	7,5	89,10	92,5	0,3	—10,1
0,00	0,0	100,0	100,0	5,5	—

экспериментальной кривой, отвечающей кристаллизации бензола из индола; разница температур для эвтектического состава ~6°. Причиной такого отклонения, возможно, является ассоциация индола в бензоле.

Расчет теплоты растворения (приравниваемой к теплоте кристаллизации, плавления) Q кал/моль индола в бензоле — по уравнению Шредера, на основании значений t и x, собранных в табл. 4,— приводит к следующим величинам: при 48° $Q = 1830$, при 32,1° $Q = 2630$, при —8,0° $Q = 3450$, т. е. наблюдается рост величины Q, который можно объяснить ассоциацией индола.

Тип систем в связи со структурой и свойствами компонентов

Для объяснения различия типов изученных систем ближе рассмотрим свойства компонентов, в частности сопоставим форму и размеры их молекул, воспользовавшись, как было предложено [7], разрезами моделей молекул.

При построении моделей молекул на рис. 5 принимались рентгено- и электронографические данные [8] — межатомные расстояния (в ангстремах) и валентные углы (в градусах): для бензола CC = 1,39, CH = 1,08, ∠ CCC = 120°; нафталина CC = 1,41, CH = 1,08, ∠ CCC = 120°;

HC—CH, HC′, C′H, N, H (I) C_4H_5N

HC″—C″H, HC′, C′H, C, H, H (II) C_6H_6

CH, HC, CH, HC, CH, N (III) C_5H_5N

пиррола (I) CC = 1,44, CC′ = 1,35, CN = 1,42;
циклопентадиена (II) CC′ = 1,53, C′C″ = 1,35, C″C″ = 1,46;
пиридина (III) CC = 1,39, CN = 1,37, ∠ CCC = 121°, ∠ CNC = 119°.

Последние три цикла в сочетании с бензольным циклом использовались для построения моделей индола, индена и изохинолина (рис. 5), рассматриваемых как приближенно плоские.

Для наружных контуров разрезов моделей на рис. 5 взяты межмолекулярные радиусы [9]: $R_C = 1,72$, $R_H = 1,17$, $R_N = 1,57$.

Площади (S) разрезов моделей молекул приближенно (± 1 Å^2) таковы: S_1 индола $\approx 45{,}2$ Å^2, S_2 индена $\approx 45{,}5$ Å^2, S_3 нафталина ≈ 49 Å^2, S_4 изохинолина ≈ 46 Å^2, S бензола ≈ 33 Å^2.

Близкий к идеальному тип системы индол—инден (рис. 1) объясняется сходством формы и размеров моделей молекул компонентов, здесь отношение S_1/S_2 порядка 1%; по молекулярным весам (117,06 и 116,06) компоненты также отличаются меньше чем на 1%.

Индол с нафталином образуют ограниченные твердые растворы (рис. 2), что связано с заметным отличием площадей разрезов моделей молекул, отношение S_1/S_3 порядка 8—9%; в таком же приблизительно соотношении находятся и их молекулярные веса.

Индол с изохинолином дают соединение 1 : 1 (рис. 3), для объяснения возникновения которого можно воспользоваться представлением о взаимодействии между необобщенной парой электронов азота изохинолина с водородом иминной группы индола, благодаря чему возникает связь между молекулами. Модели молекул, приведенные на рис. 5, подтверждают, что стерических препятствий к образованию такого соединения нет:

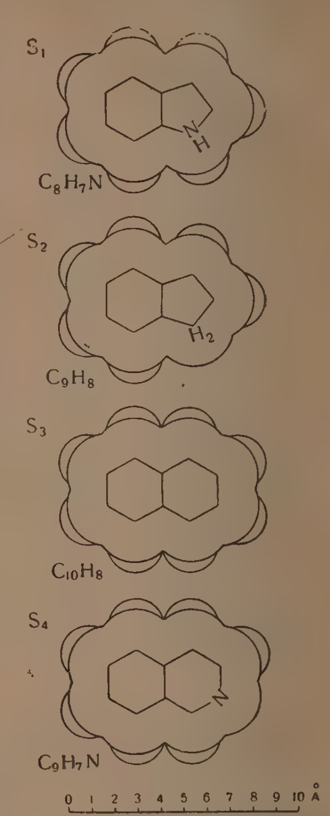
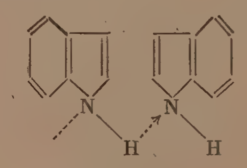


Рис. 5. Разрезы моделей молекул: индол, инден, нафталин, изохинолин

В системе индол—бензол (рис. 4) отмечены признаки ассоциации индола, которая, повидимому, также является результатом образования межмолекулярных водородных связей по иминным группам индола



ВЫВОДЫ

1. Индол с инденом образуют систему простейших непрерывных твердых растворов замещения, на диаграмме t, x которых (рис. 1) линия начала кристаллизации практически прямолинейна, линия конца кристаллизации к ней приближается с наибольшим интервалом $\sim 2°$. Найденный тип диаграммы t, x встречался пока среди систем циклических соединений очень редко и объясняется весьма далеко идущим сходством структуры и свойств компонентов, что иллюстрируется сопоставлением разрезов моделей молекул (рис. 5), площади которых отличаются на ~ 1%.

2. Индол с нафталином дают ограниченные твердые растворы (рис. 2) с эвтектикой при 40°, что связано, в частности, с различием площадей сечения молекул на $\sim$9%.

3. Индол с изохинолином соединяются в отношении 1 : 1. Конгруэнтный максимум, отвечающий этому соединению, лежит на диаграмме t, x (рис. 3) при $\sim$24°, эвтектические точки отмечены соответственно при + 3° и —4°. Причиной образования соединения является взаимодействие свободной пары электронов изохинолина с водородом иминной группы индола.

4. Индол с бензолом дают эвтектическую систему (рис. 4), эвтектике отвечает содержание $\sim$28 мол% индола и температура $\sim$9°. Индол в бензоле ассоциирован также благодаря возникновению водородных связей.

Донецкий индустриальный институт
им. Н. С. Хрущева

Поступила
28.XII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Кравченко и И. С. Пастухова, Журн. прикл. химии, 25, 313, 1952.
2. В. М. Кравченко и И. С. Пастухова, Журн. прикл. химии, 25, 328, 1952.
3. В. М. Кравченко, Журн. физ. химии, 13, 133, 1939.
4. A. Ferratini e F. Garelli, Zeit. f. phys. Chem., 13, 1, 1894.
5. И. Ф. Шредер, Горн. журн., № 12, 272, 1890.
6. В. М. Кравченко, ДАН СССР, 79, 443, 1951.
7. В. М. Кравченко, Журн. физ. химии, 24, 1033, 1951.
8. V. Schomaker, L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 1769, 1939.

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

II. КИНЕТИКА ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ УЧАСТИИ НЕСКОЛЬКИХ СОРТОВ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ

С. С. Васильев

Исходные положения

Рассмотрением кинетики цепных реакций, протекающих при участии нескольких сортов активных частиц, занимался Н. Н. Семенов [1].

Однако ближайший анализ показывает, что предложенные им методы решения этой задачи не являются достаточными для обоснования общей теории цепных реакций.

Несовместимость уравнений, предложенных в указанной статье [1], отмечали и А. В. Фрост и А. Г. Шафигулин [2]. Однако Н. Н. Семенов не принял их замечаний во внимание. Поэтому необходимо несколько подробнее остановиться на указанной статье [1].

В этой статье приводится формула (29) ([1], стр. 208), в которой концентрации активных частиц различных сортов представлены так:

$$n_1 = \frac{n_0\Delta_{31}}{a_1\Delta_0}(e^{\varphi t}-1);\quad n_2 = \frac{n_0\Delta_{32}}{a_2\Delta_0}(e^{\varphi t}-1);\quad n_3 = \frac{n_0\Delta_{33}}{a_3\Delta_0}(e^{\varphi t}-1). \tag{1}$$

При этом, по условию, величины n_0, a_1, a_2, a_3, Δ_0, Δ_{31}, Δ_{32}, Δ_{33} постоянны. Таким образом, сразу видно, что концентрации n_1, n_2, n_3 являются функциями времени. Но на той же странице своей статьи Н. Н. Семенов полагает

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_2}{dt} = 0;\qquad \frac{dn_3}{dt} = n_0 + f_3. \tag{2}$$

Если эти выражения понимать в буквальном смысле, явная их несовместимость с соотношениями (1) очевидна. Это и имели в виду А. В. Фрост и А. Г. Шафигулин [2].

Однако желая помочь автору точнее и яснее математически выразить свою мысль, заметим, что если

$$n_3 \gg n_1;\quad n_3 \gg n_2, \tag{3}$$

то вместо (2) следовало бы писать:

$$\frac{dn_3}{dt} \gg \frac{dn_1}{dt} \to 0;\qquad \frac{dn_3}{dt} \gg \frac{dn_2}{dt} \to 0. \tag{4}$$

Подобное положение может иметь место, если частицы 1 и 2 после появления быстро опять вступают в реакцию и поэтому оказываются в системе в весьма малых концентрациях. Тогда нарастание концентрации этих частиц хотя и будет иметь место, но это нарастание будет происходить медленно по сравнению с нарастанием другого сорта частиц.

Однако ограничения (3), (4) сразу налагают свой отпечаток на всю кинетическую схему процесса, лишая общности все последующие выводы. Это можно показать следующим образом. Рассмотрим систему уравнений Н. Н. Семенова (1, стр. 195)

$$\left.\begin{aligned}
\frac{dn_1}{dt} &= -a_1n_1 + L_{21}a_2n_2 + L_{31}a_3n_3,\\
\frac{dn_2}{dt} &= L_{12}a_1n_1 - a_2n_2 + L_{32}a_3n_3,\\
\frac{dn_3}{dt} &= n_0 + L_{13}a_1n_1 + L_{23}a_2n_2 - a_3n_3,
\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

которая должна описывать цепную реакцию, протекающую при участии трех активных частиц при условии, что дезактивацией этих частиц на стенках можно пренебречь. Это значит, что реакция протекает вдали от «нижнего предела».

Приняв в качестве дополнительного условия соотношения (2) и исключив значения n_1 и n_2, получим

$$\frac{dn_3}{dt} = n_0 + \left(\frac{L_{13}L_{31} + L_{23}L_{32} + L_{13}L_{21}L_{32} + L_{12}L_{23}L_{31}}{1 - L_{12}L_{21}} - 1\right) a_3 n_3 \cdot \tag{6}$$

Мы видим, что в это выражение входит только константа a_3, характеризующая скорость реагирования активных частиц третьего сорта, и совершенно не входят константы, характеризующие скорость реагирования частиц первого и второго сорта, т. е. a_1, a_2. Это значит, что схема расчета, предлагаемая Н. Н. Семеновым, никак не может учесть в общем виде влияние скоростей всех парциальных процессов в общем развитии цепной реакции и, по существу дела, сводя сложный цепной процесс к случаю одной активной частицы, игнорирует роль других частиц. Уравнение (6) совершенно тождественно приводимому Н. Н. Семеновым ([1], стр. 205) уравнению для одного сорта частиц:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + (L - 1)\, an \tag{7}$$

(если, учитывая принятые условия задачи, положить $a' = 0$).

Формально это уравнение опять тождественно уравнению Н. А. Шилова. Но теперь весь вопрос сводится к определению величины L. Н. Н. Семенов пишет: «L показывает, сколько новых активных центров появляется в результате реакционного активного центра. Чтобы цепь разветвлялась, L должно быть больше 1 ($L=2$, если цепь разветвляется при каждой реакции, и равна $1 + \delta$, если она разветвляется в одной из δ реакций)».

Напомним, что в первом сообщении настоящей работы [3] мы уже показали противоречивость в определении величины δ, даваемом Н. Н. Семеновым. Но, помимо этого, сразу видно, что в случаях, когда $L_{12}L_{21} = 1$, уравнение (6) будет приводить к абсурдным результатам, так как при этом скорость $\frac{dn_3}{dt}$ окажется бесконечной, что не имеет физического смысла.

На правильный путь решения задачи построения теории цепных реакций, протекающих при участии многих сортов активных частиц, вступил Н. С. Акулов. Основные дифференциальные уравнения парциальных процессов, обуславливающих общее цепное течение реакции, в общем виде он записывает в такой форме [4]: *

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum a_{ij}\, n_j. \tag{8}$$

Число таких уравнений будет равно числу сортов активных частиц. При этом каждое такое уравнение показывает изменение концентрации частиц сорта i в результате реагирования по любым направлениям всех частиц различных сортов j (в том числе и i).

Как видно, система (8) линейна относительно концентраций n_j и однородна. Это является простейшими допущениями теории.

Н. С. Акулов ищет решение системы уравнений (8) в форме:

$$n_i = n_{0i}\, e^{\varphi t}, \tag{9}$$

где n_{0i} — некоторая константа, не зависящая от времени.

Легко убедиться в правильности такой подстановки [5], которая приводит систему (8) к системе алгебраических уравнений:

---

* В различных работах Н. С. Акулова одни и те же величины обозначаются иногда по-разному. Для сохранения единообразия обозначений, мы применяем здесь те же обозначения, как и в первом сообщении настоящей работы [3]. Поэтому вместо обозначений, примененных Н. С. Акуловым в указанной работе [4]: z_i, z_{0i}, k, τ, мы пишем соответственно: n_i, n_{0i}, φ, τ_φ.

$$\left.\begin{array}{l}(a_{11}-\varphi)\,n_1+a_{12}n_2+a_{13}n_3+\cdots=0,\\ a_{21}n_1+(a_{22}-\varphi)\,n_2+a_{23}n_3+\cdots=0,\\ a_{31}n_1+a_{32}n_2+(a_{33}-\varphi)\,n_3+\cdots=0.\\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\end{array}\right\} \quad (10)$$

При помощи этой системы можно выразить концентрации активных частиц всех сортов через концентрацию частицы какого-либо одного сорта. Это мы можем записать так:

$$n_i=\Lambda_{ij}n_j, \quad (11)$$

где Λ_{ij} — коэффициент пропорциональности между n_j и n_i, зависящий от значений a_{ij} и константы φ. Как правильно указывает Н. С. Акулов, условием совместимости уравнений (10) является равенство нулю детерминанта

$$A=\begin{vmatrix} a_{11}-\varphi & a_{12} & a_{13}\cdots \\ a_{21} & a_{22}-\varphi & a_{23}\cdots \\ a_{31} & a_{32} & a_{33}-\varphi\cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}. \quad (12)$$

Раскрытие значения этого детерминанта приводит к уравнению k-ой степени относительно φ, где k — число различных сортов частиц, которые принимаются схемой расчета. Это уравнение Н. С. Акулов пишет в форме:

$$A=A_0-\left(\sum A_i\right)\varphi+\left(\sum_{ij}A_{ij}\right)\varphi^2+\cdots=0, \quad (13)$$

где

$$A_0=A_{\varphi=0} \quad (14)$$

и A_i — минор, соответствующий i-му диагональному члену в A_0 (получается при вычеркивании строки и столбца, проходящих через a_{ii}).

Н. С. Акулов правильно полагает, что константа φ связана с периодом индукции τ_φ соотношением:

$$\tau_\varphi=\frac{1}{\varphi}. \quad (15)$$

Но затем он предлагает способы вычисления величины φ из уравнения (13), которые ограничивают общность метода и с которыми поэтому нельзя согласиться.

В указанной работе [4] Н. С. Акулов рекомендует вычислять коэффициент индукции по формуле

$$\tau_\varphi=\frac{\sum A_i}{A_0}, \quad (16)$$

что равносильно пренебрежению в уравнении (13) всеми членами, кроме члена, содержащего φ в первой степени. Подыскивая этому способу обоснование, он пишет: «Поскольку нас интересуют состояния, для которых τ достаточно велико (в пределе для границ самовозгорания $\tau=\infty$), мы должны исследовать уравнение (13) в области малых k» (т. е. φ).

В недавно вышедшей своей книге [6] Н. С. Акулов несколько расширяет этот упрощенный метод расчета корней уравнения (13), но опять-таки сводит вопрос к вычислению корней, близких к нулю *. Он пишет: «анализ показывает, что близкий

* Настоящая статья была уже закончена, когда вышла указанная книга Н. С. Акулова. Поэтому здесь и ниже рассматриваются лишь некоторые положения этой книги, наиболее близкие к рассматриваемым нами вопросам.

к нулю корень ... получается непосредственно из уравнения (10,5)» [т. е. приведенного выше уравнения (13)], «если зачеркнуть здесь все члены за исключением двух (или трех) первых».

Чему же может соответствовать «область малых φ»? Если $\varphi \to 0$ — самоускорение процесса либо выражено очень слабо ($\varphi \approx 0$), либо вовсе не имеет места ($\varphi = 0$). Это значит, что условно $\varphi \to 0$ может отвечать лишь границе самоускорения (воспламенения). Когда же самоускоряющийся процесс энергично развивается во времени, тогда φ должно быть достаточно большим.

Принимая за основу изложенные общие представления Н. С. Акулова, в настоящем сообщении мы ставим своей задачей анализ законов кинетики цепных реакций, протекающих при участии нескольких сортов активных частиц, в тех случаях, когда константа φ определяется строго на основе равенства (13) — без тех «упрощающих» ограничений, которые делает Н. С. Акулов.

Основные кинетические уравнения, описывающие изменение концентраций различных сортов активных частиц

Большое число цепных реакций может быть непринужденно истолковано в предположении, что они протекают при участии трех сортов активных частиц. Поэтому рассмотрим здесь случай такого наиболее типичного процесса, после чего уже нетрудно будет сделать дальнейшее обобщение на любое число активных частиц.

Рассмотрим сначала вопрос с чисто математической стороны. Обозначая концентрации активных частиц различных сортов через n_1, n_2, n_3, основные дифференциальные уравнения, показывающие скорость изменения этих частиц, представим в такой форме:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= u_0 + a_{11}n_1 + a_{12}n_2 + a_{13}n_3, \\ \frac{dn_2}{dt} &= a_{21}n_1 + a_{22}n_2 + a_{23}n_3, \\ \frac{dn_3}{dt} &= a_{31}n_1 + a_{32}n_2 + a_{33}n_3. \end{aligned}\right\} \qquad (17)$$

Исследуем вопрос, при каких условиях система уравнений (17) может быть приведена к системе однородных уравнений (8).

Заметим, что вместо того, чтобы полагать $\frac{dn_2}{dt} = \frac{dn_3}{dt} = 0$ (как это делает Н. Н. Семенов), мы должны полагать

$$\left.\begin{aligned} \frac{dn_2}{dt} &= \varphi_2 n_2, \\ \frac{dn_3}{dt} &= \varphi_3 n_3. \end{aligned}\right\} \qquad (18)$$

Если φ_1, φ_3 — величины постоянные, такое допущение означало бы, что концентрации n_2 и n_3 изменяются во времени по экспоненциальному закону. Однако, ввиду неоднородности системы (17), мы заранее не можем утверждать, что вводимые коэффициенты φ_2 и φ_3 будут величинами постоянными и равными друг другу.

Два последних уравнения системы (17) вместе с (18) дадут два алгебраических уравнения:

$$\left.\begin{aligned} (a_{22} - \varphi_2)\, n_2 + a_{23}n_3 &= -\, a_{21}n_1, \\ a_{32}n_2 + (a_{33} - \varphi_3)\, n_3 &= -\, a_{31}n_1. \end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

При помощи этих уравнений легко выразить концентрации n_2 и n_3 через концентрацию n_1. Получим

$$\left.\begin{aligned} n_2 &= \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} n_1 = \Lambda_{21} n_1, \\ n_3 &= \frac{\Lambda_3}{\Lambda_1} n_1 = \Lambda_{31} n_1, \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

где Λ_1 будет детерминантом системы (19), а Λ_2, Λ_3 будут получаться из этого детерминанта заменой множителя, стоящего перед n_2 или n_3, соответственно на $-a_{21}$ и $-a_{31}$. Как видно, коэффициенты Λ_{21}, Λ_{31} зависят как от величины a_{ij}, так и от величины φ_2 и φ_3. Это обстоятельство отличает наш расчет и от расчета Н. Н. Семенова (который полагал $\varphi_2 = \varphi_3 = 0$) и от расчета Н. С. Акулова (который полагал $\varphi_2 = \varphi_3 \to 0$).

Подставив в первое из уравнений системы (17) найденные значения n_2 и n_3, получим

$$\frac{dn_1}{dt} = u_0 + \varphi_1 n_1, \tag{21}$$

где

$$\varphi_1 = \frac{\Lambda_1 a_{11} + \Lambda_2 a_{12} + \Lambda_3 a_{13}}{\Lambda_1}. \tag{22}$$

Посмотрим теперь, при каких условиях могут быть приравнены величины φ_1, φ_2, φ_3. Обозначая какую-либо из концентраций n_2 или n_3 через n_j, найдем из (18), (20) и (21):

$$\varphi_j = \varphi_1 \frac{e^{\varphi_1 t}}{e^{\varphi_1 t} - 1}. \tag{23}$$

Это значит, что при

$$\frac{e^{\varphi_1 t}}{e^{\varphi_1 t} - 1} \to 1 \tag{24}$$

можно принимать значение коэффициентов φ_j уже постоянными и равными

$$\varphi_2 = \varphi_3 = \varphi_1 = \varphi. \tag{25}$$

Оценим значение условия (24). Период индукции определим, как и раньше

$$t = \tau_\varphi = \frac{1}{\varphi_1}, \tag{26}$$

тогда будем иметь следующее сопоставление величин φ_j и φ_1

$\frac{t}{\tau_\varphi}$	1	2	3
$\frac{\varphi_j}{\varphi_1}$	1,60	1,14	1,05.

При значениях t, близких к τ_φ, концентрации активных частиц малы. Поэтому для этой области некоторое падение отношения $\frac{\varphi_i}{\varphi}$ несущественно. Но, во всяком случае, видно, что равенство (25) можно вполне применять при условии:

$$t \gg 2\tau_\varphi. \tag{27}$$

С этого момента можно считать, что в соотношениях (19), (20), (22) каждая из величин φ_1, φ_2, φ_3 заменяется на φ.

Если мы теперь рассмотрим детерминант (12), то, разлагая его по элементам первой строчки, найдем, что решение его может быть представлено в виде:

$$(a_{11} - \varphi)\Lambda_1 + a_{12}\Lambda_2 + a_{13}\Lambda_3 = 0, \tag{28}$$

что будет равносильно (22), если принять во внимание равенство (25).

Отсюда следует, что уравнение, определяющее $\varphi = \frac{1}{\tau_\varphi}$, будет иметь вид:

$$\varphi^3 - (a_{11} + a_{22} + a_{33})\varphi^2 + \{(a_{11}a_{22} + a_{11}a_{33} + a_{22}a_{33}) - \\ - (a_{12}a_{21} + a_{13}a_{31} + a_{23}a_{32})\}\varphi = \{(a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32}) - \\ - (a_{11}a_{23}a_{32} + a_{12}a_{21}a_{33} + a_{13}a_{31}a_{22})\}. \tag{29}$$

На основании (21), (25), (27) и (19), (20) получим

$$n_1 = \frac{u_0}{\varphi} e^{\varphi t}, \tag{30}$$

$$n_2 = \frac{a_{23}a_{31} - a_{21}(a_{33} - \varphi)}{(a_{22} - \varphi)(a_{33} - \varphi) - a_{23}a_{32}} \cdot \frac{u_0}{\varphi} e^{\varphi t}, \tag{31}$$

$$n_3 = \frac{a_{21}a_{32} - a_{31}(a_{22} - \varphi)}{(a_{22} - \varphi)(a_{33} - \varphi) - a_{23}a_{32}} \cdot \frac{u_0}{\varphi} e^{\varphi t}. \tag{32}$$

Уравнения (29) — (32) дают полное решение вопроса о кинетике изменения концентрации трех сортов активных частиц при условии, что время, входящее в эти формулы, с одной стороны, ограничено уравнением (27), а с другой стороны, не достигает еще слишком больших значений, когда уже надо принимать во внимание убыль исходного субстрата, из которого образуются активные частицы.

Рассмотрим приложение этих соотношений к случаю окисления метана.

Согласно Н. Н. Семенову ([1], стр. 191), этот процесс можно представить как протекающий при участии трех сортов активных частиц: CH_2, $HCHO$, O. Схема процессов, образующих в своей совокупности цепную реакцию, представляется в этом случае так:

$$CH_4 \rightarrow CH_2 + H_2, \tag*{\{0\}}$$

$$CH_2 + O_2 \rightarrow HCHO + O, \tag*{\{I\}}$$

$$HCHO + O_2 \rightarrow HCOOH + O, \tag*{\{II\}}$$

$$O + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_2. \tag*{\{III\}}$$

Наряду с этим надо учесть исчезновение радикалов CH_2 и атомов кислорода на стенках:

$$CH_2 \rightarrow \text{стенки}, \tag*{\{IV\}}$$

$$O \rightarrow \text{стенки}. \tag*{\{V\}}$$

Введем условные кинетические константы первого порядка, положив

$$k_{I} = k_{I}^{*}[O_2]; \; k_{II} = k_{II}^{*}[O_2]; \; k_{III} = k_{III}^{*}[CH_4], \tag{33}$$

где k^* — истинные кинетические константы бимолекулярных реакций (I) — (III), а константы процессов (IV), (V) являются «кинетическими константами диффузии»:

$$\left.\begin{aligned} k_{IV} &= D_1, \\ k_V &= D_3. \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Концентрацию радикалов CH_2 обозначаем через n_1, концентрацию HCOH — через n_2, концентрацию атомов кислорода — через n_3.

Основные дифференциальные уравнения, характеризующие изменение этих концентраций, представятся следующей схемой:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= u_0 - (k_I + k_{IV})\, n_1 + k_{III} n_3, \\ \frac{dn_2}{dt} &= k_I n_1 - k_{II} n_2, \\ \frac{dn_3}{dt} &= k_I n_1 + k_{II} n_2 - (k_{III} + k_V)\, n_3. \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Сопоставление (35) и (17) показывает, что

$$\left.\begin{array}{lll} a_{11} = -(k_I + k_{IV}); & a_{12} = 0; & a_{13} = k_{III}; \\ a_{21} = k_I; & a_{22} = -k_{II}; & a_{23} = 0; \\ a_{31} = k_I; & a_{32} = k_{II}; & a_{33} = -(k_{III} + k_V). \end{array}\right\} \tag{36}$$

Вставляя эти значения a_{ij} в уравнение (29), получим следующее уравнение, определяющее константу φ:

$$\begin{aligned} \varphi^3 + \{(k_I + k_{IV}) + k_{II} + (k_{III} + k_V)\}\,\varphi^2 + \\ + \{(k_I + k_{IV})\, k_{II} + k_I k_V + k_{IV}(k_{III} + k_V) + k_{II}(k_{III} + k_V)\}\,\varphi = \\ = k_I k_{II} k_{III} \left\{1 - \frac{k_{IV}}{k_I} - \frac{k_{IV} k_V}{k_I k_{III}} - \frac{k_V}{k_{III}}\right\}. \end{aligned} \tag{37}$$

Несмотря на довольно сложный вид этого выражения, ближайшее его рассмотрение позволяет сделать вполне определенные выводы относительно кинетики рассматриваемой реакции. Прежде всего мы видим, что

$$\varphi > 0 \tag{38}$$

(чему соответствует самоускоряющийся цепной процесс) в том случае, когда

$$1 > \frac{k_{IV}}{k_I} + \frac{k_{IV} k_V}{k_I k_{III}} + \frac{k_V}{k_{III}}. \tag{39}$$

Процессы (I), (III) доставляют атомы кислорода и радикалы CH_2, процессы (IV) и (V) — выводят радикалы CH_2 и атомы кислорода из сферы реакции.

Поэтому условие (39) означает, что $\varphi > 0$ только тогда, когда процесс (I) преобладает над процессом (IV), а процесс (IV) — над (V). Условие (39) означает не что иное, как условие «нижнего предела» самовозгорания. При этом, ввиду полной независимости констант k_I, k_{III}, k_{IV} и k_V, вполне естественно, что величины эти совершенно по-разному относятся к давлению.

Вдали от нижнего предела самовозгорания можно положить:

$$k_{IV} = k_V = 0. \tag{40}$$

Это сильно упрощает уравнение (37), которое напишем в таком удобном для дальнейшего анализа виде:

$$\frac{\varphi^3}{k_{\rm I}k_{\rm II}k_{\rm III}}+\frac{(k_{\rm I}+k_{\rm II}+k_{\rm III})\,\varphi^2}{k_{\rm I}k_{\rm II}k_{\rm III}}+\frac{(k_{\rm I}k_{\rm II}+k_{\rm II}k_{\rm III})\,\varphi}{k_{\rm I}k_{\rm II}k_{\rm III}}=1. \qquad (44)$$

Рассмотрим некоторые возможные типичные случаи, которые могут встретиться при использовании этого выражения. Пусть

$$\left.\begin{aligned} k_{\rm I} &\gg k_{\rm II}, \\ k_{\rm I} &\gg k_{\rm III}. \end{aligned}\right\} \qquad (42)$$

Тогда уравнение (41) можно написать так:

$$\left(\frac{\varphi}{\sqrt{k_{\rm II}k_{\rm III}}}\right)^2\frac{\varphi}{k_{\rm I}}+\left(\frac{\varphi}{\sqrt{k_{\rm II}k_{\rm III}}}\right)^2+\frac{\varphi}{k_{\rm III}}=1. \qquad (43)$$

Так как из (42) следует, что

$$k_{\rm I}\gg\sqrt{k_{\rm II}k_{\rm III}}, \qquad (44)$$

то можно пренебречь в (43) членом, содержащим φ^3. Тогда получим

$$\frac{\varphi^2}{k_{\rm II}k_{\rm III}}+\frac{\varphi}{k_{\rm III}}\cong 1. \qquad (45)$$

Мы видим, что рассматриваемая задача сводится к простому квадратному уравнению и что значение φ будет определяться константами двух процессов (II) и (III), от которых зависит разветвление цепи.

Обратим внимание, что константы $k_{\rm II}$ и $k_{\rm III}$ входят в уравнение (45) несимметрично. Представим себе, что

$$k_{\rm II}\gg k_{\rm III}. \qquad (46)$$

Это означает, что наиболее медленным из всех звеньев цепи будет процесс (III), от которого зависит окончательная стадия разветвления. Тогда в уравнении (45) можно пренебречь членом, содержащим φ^2 и мы получим

$$\varphi\cong k_{\rm III}, \qquad (47)$$

т. е. константа нарастания φ и связанный с нею период индукции τ_φ определяются в данном случае только скоростью наиболее медленного звена цепи, характеризуемой константой $k_{\rm III}$.

Но пусть

$$k_{\rm II}\ll k_{\rm III}. \qquad (48)$$

Это значит, что наиболее медленным звеном является процесс (II), являющийся подготовительной стадией к разветвлению. В этом случае в уравнении (45) мы уже можем пренебречь членом, содержащим φ, и получим

$$\varphi\cong\sqrt{k_{\rm II}k_{\rm III}}, \qquad (49)$$

т. е. константа нарастания φ и период индукции τ_φ в этом случае определяются средним пропорциональным из констант $k_{\rm II}$ и $k_{\rm III}$, характеризующих процессы, последовательность которых определяет разветвление.

Отсюда видно, как многообразны могут быть кинетические закономерности при цепных процессах в зависимости от соотношения кинети-

ческих констант, характеризующих отдельные парциальные процессы, из которых слагается цепная реакция в целом.

Приняв во внимание соотношения (36) и ограничиваясь случаем (40), из уравнений (31) и (32) найдем следующую интересную закономерность, характеризующую отношение концентраций активных частиц:

$$\left.\begin{aligned} n_2(k_{II}+\varphi) &= k_I n_1, \\ n_2(2k_{II}+\varphi) &= (k_{III}+\varphi)\, n_3. \end{aligned}\right\} \qquad (50)$$

Эти уравнения отвечают вполне физическому смыслу рассматриваемой задачи. Константа k_{II} характеризует скорость реагирования частиц второго сорта по процессу (III). Очевидно, что чем меньше скорость этой реакции, тем больше может быть концентрация частиц второго сорта. Также константы k_I и k_{III} характеризуют реагирование частиц первого и третьего сорта по процессам (I) и (III). Чем меньше эти константы, тем больше может быть концентрация частиц соответствующего сорта.

Весьма существенно, что равенство (50) определяется также величиной φ, которая в общем случае сложно зависит от различных констант парциальных процессов, что видно из соотношения (37).

Рассмотрим простейшие случаи. Если справедливо неравенство (46), то

$$\left.\begin{aligned} \frac{n_1}{n_2} &\simeq \frac{k_{II}}{k_I} < 1, \\ \frac{n_2}{n_3} &\simeq \frac{k_{III}}{k_{II}} < 1. \end{aligned}\right\} \qquad (51)$$

Если же имеет место случай (48), то

$$\left.\begin{aligned} \frac{n_1}{n_2} &\simeq \frac{\sqrt{k_{II}k_{III}}}{k_I} < 1, \\ \frac{n_2}{n_3} &\simeq \sqrt{\frac{k_{III}}{k_{II}}} > 1. \end{aligned}\right\} \qquad (52)$$

В своей книге [6] Н. С. Акулов пишет: «В практических расчетах мы поступаем следующим образом. При помощи закона действующих масс определяем a_{ij}. Составляем детерминант A_0 и сумму его миноров P_1. Если эта сумма равна нулю, составляем сумму следующих миноров, т. е. P_2. Вычеркивая затем в характеристическом уравнении все члены высших порядков, решим или линейное или квадратичное уравнение и находим k_1». (В нашем обозначении — φ.)

Характеристическим уравнением задачи в рассматриваемом случае является уравнение (41). Здесь $P_0 = k_I k_{II} k_{III}$; $P_1 = k_I k_{II} + k_{II} k_{III}$; $P_2 = k_I + k_{II} + k_{III}$. Мы видим, что и $P_1 \neq 0$ и $P_2 \neq 0$. Здесь важна не абсолютная величина P_1 или P_2, а относительное значение $\frac{P_1}{P_0}$ и $\frac{P_2}{P_0}$. На это Н. С. Акуловым не было обращено внимания. Кроме того, рассмотренные выше случаи (47) и (49) являются лишь частными примерами, когда можно ограничиваться лишь отдельными членами уравнения (41); в общем же случае для отыскания φ уравнение (41) должно быть решено полностью.

В последней своей статье [7] Н. Н. Семенов пишет, что «систему трех дифференциальных уравнений нетрудно было бы проинтегрировать точно. Однако в этом нет надобности...» Он опять настаивает, что достаточно интегрировать лишь уравнение, отвечающее изменению во времени концентрации наиболее долго живущего атома или радикала, считая, что для концентраций быстро реагирующих активных частиц можно полагать $\frac{dn_i}{dt} = 0$.

Если мы примем во внимание соотношения (42) и (48), т. е. будем полагать $k_I \gg k_{III} \gg k_{II}$, мы придем к выводу, что в рассматриваемом случае наиболее медленно реагирующей частицей будет частица 2 и поэтому в схеме (35), по Н. Н. Семенову, следовало бы полагать $\frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_3}{dt} = 0$. С учетом (40) это даст

$$\left.\begin{aligned} 0 &= u_0 - k_{\rm I} n_1 + k_{\rm III} n_3, \\ \frac{dn_2}{dt} &= k_{\rm I} n_1 - k_{\rm II} n_2, \\ 0 &= k_{\rm I} n_1 + k_{\rm II} n_2 - k_{\rm III} n_3. \end{aligned}\right\} \quad (53)$$

Сопоставление первого и третьего из этих равенств приводит к вполне абсурдному, лишенному физического смысла, результату:

$$u_0 = -k_{\rm II} n_2, \quad (54)$$

т. е. скорость спонтанной или искусственной генерации активных частиц оказывается отрицательной. Легко видеть, что интеграция системы (53) в этом случае невозможна.

Обобщенная запись кинетических уравнений цепных реакций и расчет математического ожидания регенерации активных частиц и образования продуктов реакции

Рассматривая в сообщении 1 настоящей работы [3] случай цепной реакции, протекающей при участии одного сорта промежуточных активных частиц, мы нашли, что основное кинетическое уравнение подобных процессов может быть приведено к форме:

$$\frac{dn}{dt} = u_0 + (r - s)\, n, \quad (55)$$

где s — обобщенная кинетическая константа реагирования активных частиц, r — обобщенная кинетическая константа регенерации активных частиц.

Приведенные выше системы уравнений (17) и (35) показывают, что активные частицы сорта j, вступая в реакцию, дают активные частицы сорта i. В общем случае можно ожидать, что в результате реагирования данной частицы j может образоваться не одна, а несколько частиц сорта i. Это число обозначим через $\varkappa_{ij}$, приписывая ему также индекс уравнения, которому оно соответствует, например, $\varkappa_{ij\rm I}$, $\varkappa_{ij\rm II}, \ldots, \varkappa_{ijN}$, где N — номер уравнения.

Тогда по аналогии с константами s и r, введем обобщенные кинетические константы, определяемые соотношениями:

$$s_i = \sum_{(i)} k_N; \quad (56)$$

$$r_{ij} = \sum_{(j)} \varkappa_{ijN} k_N, \quad (57)$$

где символы $\sum\limits_{(i)}, \sum\limits_{(j)}$ означают, что суммирование проводится по тем уравнениям, в которых участвуют частицы сорта i или j. Константы s_i будут обобщенными кинетическими константами реагирования активных частиц сорта i, константы r_{ij} — обобщенными кинетическими константами регенерирования частиц сорта i в результате реагирования частиц сорта j.

Система основных дифференциальных уравнений представится в таком виде:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= u_0 + r_{11} n_1 + r_{12} n_2 + r_{13} n_3 + \cdots - s_1 n_1, \\ \frac{dn_2}{dt} &= r_{21} n_1 + r_{22} n_2 + r_{23} n_3 + \cdots - s_2 n_2, \\ \frac{dn_3}{dt} &= r_{31} n_1 + r_{32} n_2 + r_{33} n_3 + \cdots - s_3 n_3. \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \quad (58)$$

Между концентрациями различных частиц существует связь, которая выражается соотношением (11). Это позволяет совершенно строго, не делая никаких упрощающих допущений, привести систему уравнений (58) к одному единственному уравнению, которое будет выражать скорость изменения концентраций всего только одной «основной» активной частицы. Выберем в качестве таковой, например, частицу «первого сорта». Тогда соотношение (11) примет вид:

$$n_j = \Lambda_{j1} n_1 \tag{59}$$

причем, очевидно,

$$\Lambda_{11} \equiv 1. \tag{60}$$

Обозначая

$$\sum \Lambda_{j1} r_{1j} = r_1, \tag{61}$$

приведем систему (58) к виду:

$$\frac{dn_1}{dt} = u_0 + (r_1 - s_1)\, n_1. \tag{62}$$

Приняв во внимание (21) и (25), уравнение (62) можно представить и так:

$$\frac{dn_1}{dt} = u_0 + \varphi n_1. \tag{63}$$

Это уравнение будет самой общей формой записи уравнения Н. А. Шилова, при которой полностью учтены все возможные типы промежуточных реакций.

Сопоставим теперь кинетические уравнения (62), (63), изображающие скорость изменения концентрации промежуточных частиц, и кинетическое уравнение, которое должно учитывать скорость образования тех или иных продуктов реакции.

Каждая из реакций, в которые вступают активные частицы различных сортов, могут давать конечные продукты реакций. Если во время реакции N в результате реагирования активной частицы j образуется σ_N молекул продукта реакции, то скорость реакции образования этого продукта будет изображаться соотношением:

$$\frac{dx}{dt} = \sum_{(k)}{}' \sum_{(j)}{}' \sigma_N k_N n_j, \tag{64}$$

где $\sum\limits_{(j)}{}'$ попрежнему означает суммирование по реакциям, в которых реагируют частицы сорта j, а $\sum\limits_{(k)}$ — суммирование по всем сортам активных частиц.

Используя соотношения (59) и полагая

$$\sum_{(k)} \sum_{(j)}{}' \sigma_N k_N \Lambda_{j1} = k_1, \tag{65}$$

получим уравнение (64) в таком виде:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 n_1. \tag{66}$$

Сопоставляя (63) и (66), и обозначая

$$\frac{r_1 - s_1}{k_1} = \frac{\varphi}{k_1} = \gamma_1, \tag{67}$$

найдем связь скорости изменения концентрации активных частиц и скорости образования продуктов реакции в таком виде:

$$\frac{dn_1}{dt} = u_0 + \gamma_1 \frac{dx}{dt}. \tag{68}$$

Это уравнение вполне аналогичное уравнению (42) первого сообщения настоящей работы [3]. Но в первом сообщении исходная схема цепной реакции предусматривала наличие только одного сорта частиц. Здесь же мы анализируем схему цепного процесса, протекающего при участии многих сортов активных частиц. Поэтому, хотя уравнение (68) связывает скорость образования продуктов реакции со скоростью изменения концентрации одного сорта частиц $\frac{dn_1}{dt}$, это не означает игнорирование роли других сортов частиц. Влияние последних учитывается зависимостью константы γ_1 от констант скорости реагирования разных активных частиц по различным направлениям. Это видно из рассмотрения соотношений (67), (65) и (29).

Аналогичным образом можно связать скорость $\frac{dx}{dt}$ со скоростью изменения концентрации любой другой частицы $\frac{dn_j}{dt}$.

Здесь, как и ранее, подчеркнем, что для получения уравнения (68) вовсе не нужно вводить какие-либо представления о «вероятности» или «математическом ожидании» регенерации активных частиц. Но кинетический метод расчета позволяет, в случае если это желательно, совершенно строго вычислить и любые величины, характеризующие течение цепной реакции, которые так или иначе связаны с «вероятностями» или «математическим ожиданием» регенерации активных частиц, а также — образования продуктов реакции.

Это видно из следующего.

Скорость реагирования активных частиц первого сорта s_1. Скорость их регенерации, в силу всех протекающих процессов r_1. Тогда очевидно, что отношение:

$$\frac{r_1}{s_1} = \omega_1, \tag{69}$$

и будет не чем иным, как математическим ожиданием регенерации активных частиц первого сорта.

В единицу времени реагирует $s_1 n_1$ активных частиц и образуется $k_1 n_1$ молекул продукта. Тогда математическое ожидание образования продуктов реакции будет

$$\frac{k_1}{s_1} = \sigma_1. \tag{70}$$

Из (62) и (69) получим

$$\frac{dn_1}{dt} = u_0 + (\omega_1 - 1) s_1 n_1, \tag{71}$$

а из (67), (68), (70) получим

$$\frac{dn_1}{dt} = u_0 + \frac{\omega_1 - 1}{\sigma_1} \frac{dx}{dt}. \tag{72}$$

Уравнение (71) аналогично уравнению (56) сообщения I, а уравнение (72) — уравнению (12) сообщения I [3].

Следует подчеркнуть, что способ вычисления математического ожидания ω_1, по уравнению (69), дает результаты, совершенно отличные от тех результатов, которые получаются, если мы будем вычислять величину ω по способу, предложенному Н. С. Акуловым [6], [8], [9] (см. также [2]).

В книге Н. С. Акулова [6] математическое ожидание регенерации полагается равным

$$\omega = \omega_1\delta_1 + \omega_2\delta_2, \tag{73}$$

где

$$\delta_n = \Pi\alpha_{ij}, \tag{74}$$

α_{ij} — вероятность образования активных частиц j в результате реагирования частиц i, равная

$$\alpha_{ij} = \frac{z_{ij}}{\Sigma z_{ij}}, \tag{75}$$

где z_{ij} — ежесекундные числа реакций, в которые вступают частицы i. В равенстве (73) ω_n означают числа активных частиц, которые регенерируются в конце ряда последовательных реагирований активных частиц.

Расчет по уравнению (73) может быть верен лишь тогда, когда каждая вновь образующаяся активная частица обязательно вступает в реакцию. Это условие будет иметь место для стационарных процессов и для границ самоускорения (воспламенения), но отнюдь не для случая развития самоускоряющегося процесса во времени. Для этого последнего случая формула (73) будет приводить к неверному результату, так как при нарастании концентрации активных частиц не все вновь образующиеся частицы вступают в реакцию.

Отметим далее, что обобщенная запись системы дифференциальных уравнений по форме (62) имеет следующее преимущество в смысле наглядного уяснения роли соотношений между концентрациями активных частиц при цепных реакциях.

Рассмотрим, например, реакцию окисления водорода, кинетика которой по Н. Н. Семенову сводится к кинетике нарастания концентрации атомов водорода и соответствующее кинетическое уравнение которой представляется им в такой форме [7]:

$$\frac{d\,(\mathrm{H})}{dt} = k_1\,(\mathrm{H_2})\,(\mathrm{OH}) + k_3\,(\mathrm{H_2})\,(\mathrm{O}) - [k_2\,(\mathrm{O_2}) + k_4 + k_5\,(\mathrm{O})\,(\mathrm{M})]\,(\mathrm{H}). \tag{76}$$

Легко видеть, что в этом случае обобщенная константа регенерации атомов водорода будет равна

$$r_{\mathrm{H}} = k_1\,(\mathrm{H_2})\,\frac{(\mathrm{OH})}{(\mathrm{H})} + k_3\,(\mathrm{H_2})\,\frac{(\mathrm{O})}{(\mathrm{OH})}\,. \tag{77}$$

Сразу видно, что развитие цепного процесса зависит от значения входящих в это выражение констант и концентраций. Н. Н. Семенов полагает

$$k_2 \ll k_1; \quad k_2 \ll k_3, \tag{78}$$

$$(\mathrm{H}) \gg (\mathrm{OH}); \quad (\mathrm{H}) \gg (\mathrm{O}), \tag{79}$$

$$\frac{d\,(\mathrm{OH})}{dt} = \frac{d\,(\mathrm{O})}{dt} = 0, \tag{80}$$

что равносильно введению допущения:

$$\frac{(\mathrm{OH})}{(\mathrm{H})} = \frac{k_2\,(\mathrm{O_2})}{k_1\,(\mathrm{H_2})}; \quad \frac{(\mathrm{O})}{(\mathrm{H})} = \frac{k_2\,(\mathrm{O_2})}{k_3\,(\mathrm{H_2})}\,. \tag{81}$$

Подобные соотношения могут иметь место лишь в отдельных частных случаях. Так, используя уравнения (29) — (32), т. е. решая рассматриваемую задачу вполне строго, можно убедиться в том, что соотношения (81) будут иметь место, если будут удовлетворяться не только неравенства (78), но и неравенство

$$k_1 \ll k_3. \tag{82}$$

Только в этом частном случае может иметь место совпадение результатов опыта с расчетом по способу Н. Н. Семенова, на которое Н. Н. Семенов ссылается. Но это вовсе не значит, что способ Н. Н. Семенова может рассматриваться как общий метод интеграции системы дифференциальных уравнений цепных реакций. В других случаях, как мы видели выше, этот способ приводит к абсурдам.

При кинетическом анализе наиболее важно уметь определять из данных опыта, пользуясь той или иной схемой расчета, соотношения между константами отдельных парциальных процессов и концентрациями промежуточных веществ. Способ же Н. Н. Семенова уже заранее навязывает исследователю допущение о соотношении между константами и концентрациями промежуточных веществ.

В этом и заключается методологическая порочность этого способа.

Выводы

1. Рассмотрены различные способы анализа кинетики цепных реакций, протекающих при участии нескольких сортов активных частиц при условии, когда убылью субстрата реакции можно еще пренебречь и когда исходные дифференциальные кинетические уравнения имеют линейный характер.

2. Показана недостаточность способа решения этой задачи, предложенного Н. Н. Семеновым. Способ Н. Н. Семенова может приводить к соответствующим опыту результатам лишь в отдельных частных случаях, когда соблюдается определенное соотношение между кинетическими константами отдельных парциальных процессов и концентрациями активных частиц. В ряде же случаев он приводит к совершенно неверным, лишенным физического смысла, результатам.

3. Показано, что Н. С. Акулов нашел правильный путь интеграции системы дифференциальных уравнений, определяющих кинетику цепных реакций. Однако установлено, что предложенные Н. С. Акуловым способы упрощенного решения этой задачи могут давать верные результаты лишь в условиях, соответствующих границе, отделяющей стационарные процессы от процессов самоускоряющихся. Для самоускоряющихся же процессов эти ограничения неприемлемы и здесь следует использовать выводы, получаемые на основе общего метода, предложенного Н. С. Акуловым.

4. Показано, как могут быть применены эти выводы для анализа кинетики цепных реакций в случае трех активных частиц. Показано, как на этой кинетике могут сказываться скорости всех парциальных процессов, из которых слагается цепной процесс в целом.

5. Предложена обобщенная запись системы основных дифференциальных уравнений кинетики цепных реакций, позволяющая привести эту систему к одному дифференциальному уравнению, имеющему форму уравнения Н. А. Шилова. Показано, как, в общем случае, при помощи соответствующих обобщенных кинетических констант может быть вычислено математическое ожидание регенерации активных частиц.

Московский технологический институт
легкой промышленности им. Л. М. Кагановича

Поступила
5. IV. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Журн. физ. химии, 17, 187, 1943.
2. А. В. Фрост и А. Г. Шафигулин, Вестн. Моск. ун-та, № 9, 26, 1949.
3. С. С. Васильев, Журн. физ. химии, 26, 1024, 1952.
4. Н. С. Акулов, ДАН, 48, 674, 1945.
5. В. В. Степанов, Курс дифференциальных уравнений, Москва, 1938, 267—270.
6. Н. С. Акулов, Теория цепных процессов, 1951, стр. 66, 117.
7. Н. Н. Семенов, Усп. химии, 20, 697, 1951.
8. Н. С. Акулов, ДАН, 43, 317, 1944.
9. Н. С. Акулов, ДАН, 54, 415, 1946.

ДИСКУССИЯ

О ФЛУКТУАЦИЯХ ЗАРЯДА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

И. З. Фишер

Полутермодинамическая теория флуктуаций электрического заряда в некотором объеме, выделенном внутри раствора электролита, была развита М. А. Леонтовичем [1], а также Г. Л. Натансоном [2, 3]. Последним автором были предприняты попытки и экспериментальной проверки теории [3,4]. Ясно, что полутермодинамическая теория, основывающаяся на принципе Больцмана, применима лишь к достаточно большим объемам, и, кроме того, теория, данная в работах [1—3], должна быть ограничена по интервалу концентраций растворов. Однако в этих работах пределы применимости теории нигде строго не оговариваются, и в то же время в работе [4] экспериментально исследуются и сопоставляются с теорией растворы в очень широком интервале концентраций, возможность чего представляется сомнительной.

В настоящей заметке мы ставим себе целью установить границы применимости существующей теории флуктуаций заряда в растворах электролитов и дать, с этой точки зрения, анализ работ [3, 4]. При этом выяснится, что установленное в [4] расхождение между теорией и экспериментом в значительной мере вызвано незаконным применением теории вне области ее пригодности.

Установить границы применимости термодинамической теории может лишь соответствующая чисто статистическая теория. В интересующем нас случае такая теория может быть создана при помощи методов Н. Н. Боголюбова [5]. Если есть система частиц сортов $a, b, c, \ldots$, представленных в большом объеме V в количествах $N_a, N_b, N_c, \ldots$, и если известны бинарные функции распределения этой системы $\mu_{ab}(r)$, то флуктуации числа частиц в некотором объеме G внутри V в случае, если $G \ll V$ и все $N_a \gg 1$, выражаются (см. [5] или [6]):

$$\overline{(\Delta N_{G;\,a})(\Delta N_{G;\,b})} = \bar{N}_{G;\,a}\delta_{ab} + \frac{\bar{N}_a \bar{N}_b}{V^2} \int\limits_G \int\limits_G \{\mu_{ab}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - 1\}\, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \tag{1}$$

где $\bar{N}_{G;\,a}$ — среднее число частиц сорта a в G, $\Delta N_{G;\,a} = N_{G;\,a} - \bar{N}_{G;\,a}$ — отклонение числа частиц сорта a в G от среднего, и $\delta_{ab} = 1$, если $a = b$, и $\delta_{ab} = 0$, если $a \neq b$. Далее, по Боголюбову, для случая частиц с кулоновским взаимодействием при достаточно низкой их концентрации, имеем

$$\mu_{ab}(r) = 1 - \frac{l_a l_b}{\varepsilon kTD} \frac{\exp(-\rho)}{\rho}, \tag{2}$$

где l_a, l_b — заряды частиц, ε — диэлектрическая проницаемость среды (растворителя), k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, D — дебаевская длина, равная

$$D = \sqrt{\frac{\varepsilon kTV}{4\pi \sum\limits_a N_a l_a^2}}, \tag{3}$$

и, наконец, ρ — безразмерное расстояние между частицами; $\rho = r/D$. Функции (2) точно соответствуют теории сильных электролитов Дебая — Гюккеля.

Если взять для простоты одно-одновалентный электролит, так что $\bar{N}_{G;\,a} = \bar{N}_{G;\,b} = \bar{N}_G$ и $l_a = -l_b = l$, и выбрать объем G в виде сферы радиуса R, то при помощи (1) и (2) находим

$$\overline{(\Delta N_{G;\,a})(\Delta N_{G;\,b})} = \bar{N}_G \left\{\delta_{ab} \mp \frac{1}{2}\left(1 - \frac{3(x^2-1)}{2x^3} - \frac{3(x+1)^2}{2x^3}\exp(-2x)\right)\right\} \tag{4}$$

где $x = R/D$, причем верхний знак соответствует $a = b$, нижний $a \neq b$. Далее, так как заряд Q_G в G равен

$$Q_G = e\,(N_{G;\,a} - N_{G;\,b}) = e\,(\Delta N_{G;\,a} - \Delta N_{G;\,b}), \quad (5)$$

то мы имеем

$$Q_G = 2e^2\,\{\overline{(\Delta N_{G;\,a})^2} - \overline{(\Delta N_{G;\,a})\,(\Delta N_{G;\,b})}\} \quad (6)$$

и при помощи (4) находим окончательно

$$\overline{Q_G^2} = \frac{3e^2\,\overline{N}_G}{x^3}\,\{x^2 - 1 + (x+1)^2 \exp(-2x)\}, \quad (7)$$

что точно совпадает с результатами работ [1—3].

Поскольку результаты изложенной теории совпадают с результатами работ [1—3], то и границы применимости у них общие. В нашем случае эти границы легко устанавливаются. Это, во-первых, известное условие справедливости теории Дебая — Гюккеля:

$$\frac{e^2}{\varepsilon kTD} \ll 1, \quad (8)$$

так как по степеням этой малой величины в (2) ведется разложение функций $\mu_{ab}(r)$ в ряды [в (2) выписаны два первых члена разложения]. Во-вторых, это условие пригодности функций (2) на малых расстояниях между частицами:

$$r \gg \frac{e^2}{\varepsilon kT}. \quad (9)$$

Это видно хотя бы из того, что в противном случае при $a = b$ эти функции становятся отрицательными, что физически бессмысленно. Отсюда вытекает, что результат (7) верен лишь для таких объемов G, линейные размеры которых удовлетворяют соотношению:

$$R \gg \frac{e^2}{\varepsilon kT}, \quad (10)$$

для таких концентраций растворов, которые удовлетворяют соотношению:

$$n \ll \frac{(\varepsilon kT)^3}{8\pi e^6}, \quad (11)$$

где $n = \dfrac{N_a}{V} = \dfrac{N_b}{V}$, и при выводе использовано (3).

Если теперь сопоставить условия (10), (11) с данными работ [3,4], то видно, что условие (10) было везде выполнено, но интервал концентраций в работе [4] явно выходит за рамки применимости теории. Например, исследовалась система триизобутиламмоний — пикрат в трикрезилфосфате ($T = 298°$ K, $\varepsilon = 7{,}5$) в интервале концентраций от $n = 1{,}5 \cdot 10^{14}$ до $n = 5{,}5 \cdot 10^{18}$ частиц/см³, в то время как допустимая, согласно (11), область концентраций составляет $n \ll 9.4 \cdot 10^{16}$ частиц/см³. Раствор KCl в глицерине достигал в тех же опытах до концентраций в $5 \cdot 10^{20}$ частиц/см³, а между тем в этом случае теория справедлива при $n \ll 1{,}5 \cdot 10^{19}$ частиц/см³. То же самое имело место и для других систем. Необходимо также учесть, что, как хорошо известно из теории сильных электролитов, совпадения данных теории с опытом следует ожидать (даже в случае одно-одновалентного электролита) лишь при очень сильном выполнении неравенства (11).

Таким образом, мы видим, что значительная часть произведенных в работе [4] экспериментов, интересных самих по себе, лежит за пределами справедливости теории. Поэтому сравнение их с теорией, как это сделано в [4], не имеет смысла, и выводы относительно несоответствия теории с экспериментом становятся сомнительными. Наоборот, в работе [3] исследовались растворы значительно меньших концентраций и сопоставление их с теорией было законным. В результате было найдено вполне удовлетворительное совпадение данных теории и опыта.

В заключение укажем, что при помощи методов, развитых в работе [5], можно легко найти следующий член в разложении (2) и тем самым найти поправку к основному выражению (7). В случае одно-одновалентного электролита эта поправка исчезает тождественно, и таким образом для этого случая точность формулы (7) несколько бо́льшая, чем для остальных случаев. Однако это не меняет существенно данных выше оценок.

Белорусский государственный университет
Минск

Поступила
17. IX. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Леонтович, ДАН, 53, 115, 1946.
2. Г. Л. Натансон, ДАН, 53, 119, 1946.
3. Г. Л. Натансон, Журн. физ. химии, 23, 304, 1949.
4. Г. Л. Натансон, Журн. физ. химии, 25, 779, 1951.
5. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946.
6. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, изд. 3-е, ГИТТЛ, 1951.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ВЛИЯНИЕ АСИММЕТРИИ ПРИВЕСКОВ НА ДЛИНУ ЦЕПОЧЕК ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Т. М. Бирштейн и О. Б. Птицын

Как показали М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын [1], среднее квадратичное расстояние между концами достаточно длинной полимерной цепочки, состоящей из одинаковых звеньев, равно

$$\overline{r^2} = Nl^2 \{1 + 2 (\overline{A}G)_{33}\}, \tag{1}$$

где

$$G = U \begin{pmatrix} \frac{1}{1-\lambda_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{1-\lambda_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\lambda_3} \end{pmatrix}.$$

Здесь N — число звеньев в цепочке, l — длина одного звена, $\overline{A}$ — усредненная матрица косинусов углов между осями координат двух систем, связанных с соседними звеньями (так что ось z каждой системы совпадает по направлению с соответствующим звеном); λ_k — собственные числа матрицы $\overline{A}$; U — матрица, приводящая матрицу $\overline{A}$ к диагональному виду.

Если воспользоваться системой координат, введенной в работе [1], то

$$\overline{A} = \begin{pmatrix} -\eta\cos\alpha & -\varepsilon & \eta\sin\alpha \\ -\varepsilon\cos\alpha & \eta & \varepsilon\sin\alpha \\ \sin\alpha & 0 & \cos\alpha \end{pmatrix}, \tag{2}$$

где $180° - \alpha$ — валентный угол между двумя соседними звеньями,

$$\eta = \overline{\cos\varphi} = \frac{\int\limits_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{V(\varphi)}{kT}} \cos\varphi \, d\varphi}{\int\limits_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{V(\varphi)}{kT}} d\varphi}, \quad \varepsilon = \overline{\sin\varphi}$$

(φ — угол закручивания двух соседних звеньев друг относительно друга).

В работе [1] было показано, что если привески к цепочке симметричны, т. е. $V(\varphi) = V(-\varphi)$, то формула (1) переходит в хорошо известную формулу:

$$\overline{r^2} = Nl^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} \frac{1+\eta}{1-\eta}, \tag{3}$$

впервые опубликованную без вывода Тейлором [2] ($\varepsilon = \overline{\sin\varphi}$ в этом случае равен нулю).

Ниже мы рассмотрим, что дает формула (1) для полимеров с несимметричными привесками (полипропилен, поливиниловый спирт, полистирол, поливинилхлорид и т. д.), т. е. для случая, когда $\varepsilon = \overline{\sin\varphi} \neq 0$ (этот случай ранее в литературе не рассматривался).

Обозначив элементы матрицы U через u_{ik} и учитывая, что

$$\{U^{-1}\}_{\alpha\beta} = \frac{B_{\beta\alpha}}{D(U)}, \tag{4}$$

где $B_{\beta\alpha}$ — алгебраическое дополнение элемента $u_{\beta\alpha}$ и $D(U)$ — определитель матрицы U, и что

$$\overline{A} = U \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} U^{-1}, \tag{5}$$

имеем

$$\{\overline{A}G\}_{33} = \frac{1}{D(U)} \Big\{ \frac{\lambda_1}{1-\lambda_1} u_{31} (u_{12}u_{23} - u_{22}u_{13}) - \frac{\lambda_2}{1-\lambda_2} u_{32} (u_{11}u_{23} - u_{21}u_{13}) + \\ + \frac{\lambda_3}{1-\lambda_2} u_{33} (u_{11}u_{12} - u_{12}u_{21}) \Big\} \tag{6}$$

или, после несложных алгебраических преобразований,

$$\{\overline{A}G\}_{33} = \frac{\Lambda_1 - \Lambda_2 + F}{\Lambda_2}, \tag{7}$$

где

$$\left.\begin{aligned} \Lambda_1 &= \lambda_1\lambda_2\lambda_3, \\ \Lambda_2 &= \lambda_1\lambda_2 + \lambda_1\lambda_3 + \lambda_2\lambda_2, \\ \Lambda_3 &= (1-\lambda_1)\ (1-\lambda_2)\ (1-\lambda_3) \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

и

$$F = \frac{1}{D(u)} \{ (\lambda_2 + \lambda_2\lambda_3)\, u_{31} (u_{12}u_{23} - u_{13}u_{22}) - (\lambda_2 + \lambda_1\lambda_3)\, u_{32} (u_{11}u_{23} - u_{13}u_{21}) + \\ + (\lambda_3 + \lambda_1\lambda_2)\, u_{33} (u_{11}u_{22} + u_{12}u_{21} \}. \tag{9}$$

Элементы матрицы U определяются, как известно, из системы уравнений:

$$\left.\begin{aligned} (a_{11} - \lambda_k)\, u_{1k} + a_{12}\, u_{2k} + a_{13}\, n_{3k} &= 0, \\ a_{21}\, u_{1k} + (a_{22} - \lambda_k)\, u_{2k} + a_{23}\, u_{3k} &= 0, \\ a_{31} u_{1k} + a_{32}\, u_{2k} + (a_{33} - \lambda_k)\, u_{3k} &= 0. \end{aligned}\right\} (k = 1, 2, 3) \tag{10}$$

Подставляя в (9) выражения для $\lambda_k u_{ik}$ из системы (10) и пользуясь (4), получаем

$$F = a_{33} + a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21},$$

т. е. [пользуясь (8)]:

$$\{AG\}_{33} = \frac{\lambda_1\lambda_2\lambda_3 - (\lambda_1\lambda_2 + \lambda_1\lambda_3 + \lambda_2\lambda_3) + a_{33} + a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}}{1 - (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) + (\lambda_1\lambda_2 + \lambda_1\lambda_3 + \lambda_2\lambda_3) - \lambda_1\lambda_2\lambda_3}. \tag{11}$$

Вековое уравнение для определения λ_k имеет следующий вид:

$$\lambda^3 + (\eta\cos\alpha - \eta - \cos\alpha)\,\lambda^2 + (\eta\cos\alpha - \eta - \eta^2\cos\alpha - \varepsilon^2\cos\alpha)\,\lambda + (\eta^2 + \varepsilon^2) = 0.$$

Отсюда, как известно,

$$\left.\begin{aligned}&\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3=-\eta\cos\alpha+\eta+\cos\alpha,\\&\lambda_1\lambda_2+\lambda_1\lambda_3+\lambda_2\lambda_3=\eta\cos\alpha-\eta-\eta^2\cos\alpha-\varepsilon^2\cos\alpha,\\&\lambda_1\lambda_2\lambda_3=-\eta^2-\varepsilon^2.\end{aligned}\right\}\tag{12}$$

Из (11), (12) и (2) следует, что

$$\{\bar{A}G\}_{33}=\frac{\eta+\cos\alpha-\eta\cos\alpha-\eta^2-\varepsilon^2}{(1-2\eta+\eta^2+\varepsilon^2)(1-\cos\alpha)}.\tag{13}$$

Подставляя (13) в (1), получаем для среднего квадратичного расстояния между концами цепочки следующее окончательное выражение:

$$\overline{r^2}=Nl^2\frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha}\,\frac{1-\eta^2-\varepsilon^2}{(1-\eta)^2+\varepsilon^2}.\tag{14}$$

Легко видеть, что при $\varepsilon=0$ формула (14) переходит в формулу (3). При $\varepsilon\neq 0$ числитель в (14) меньше, а знаменатель больше, чем в (3), т. е. при $\varepsilon\neq 0$ $\overline{r^2}$ при прочих равных условиях меньше, чем при $\varepsilon=0$.

Таким образом, мы приходим к выводу, что асимметрия привесков приводит к увеличению закрученности цепочки.

С точки зрения развиваемой М. В. Волькенштейном [3] поворотно-изомерной теории строения линейных полимеров, этот вывод становится очевидным. Асимметрия привесков приводит к тому, что один из изогнутых поворотных изомеров делается более устойчивым, чем другой. Благодаря этому в цепочке появляется преимущественное направление закручивания, что, естественно, приводит к уменьшению ее длины.

Авторы приносят глубокую благодарность проф. М. В. Волькенштейну за внимание к этой работе и ценные указания.

Академия Наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений
Ленинград

Поступила
18. III. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын, Журн. физ. химии, **26**, 1061, 1952.
2. W. Taylor, Journ. Chem. Phys., **15**, 412, 1947.
3. М. В. Волькенштейн, ДАН, **78**, 879, 1951; Журн. физ. химии, **26**, 1072, 1952.

БИБЛИОГРАФИЯ

ЦЕННАЯ КНИГА О ПРИМЕНЕНИИ УЛЬТРААКУСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ПРАКТИКЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В. Ф. Ноздрев

Монография Б. Б. Кудрявцева «Применение ультраакустических методов в практике физико-химических исследований» (Гостехиздат, 1952 г.) является первой работой на русском языке, в полной мере отражающей огромные достижения в области приложений ультраакустики к исследованию физических и физико-химических процессов как в нашей стране, так и за рубежом.

Вышедшая в 1949 г. монография «Распространение ультразвуковых волн в жидкостях», написанная И. Г. Михайловым, относится только к исследованию жидкостей ультраакустическими методами и, к сожалению, страдает большой неполнотой и односторонностью. В этой монографии не нашли отражения многие крупные работы советских исследователей, относящиеся к рассматриваемой области (работы школы А. С. Предводителева, Ржевкина и др.). Поэтому появление монографии Б. Б. Кудрявцева, в которой на высоком научном уровне и в полном объеме изложен материал, относящийся к применению ультраакустики к исследованию физических и физико-химических процессов, несомненно является очень актуальным и своевременным.

В монографии убедительно, на многочисленном материале, показана ведущая роль советских физиков и химиков в развитии теории и в экспериментальном исследовании распространения ультраакустических волн в газообразных, жидких и твердых телах, а также в дисперсных системах.

Теоретические и экспериментальные исследования даются не в отрыве от практики, а напротив, как это хорошо отражено в самом названии монографии, излагаются в плане применения их в практике физико-химических исследований.

Очень ценно, что автор сумел в одном труде изложить все основные исследования — экспериментальные и теоретические, относящиеся к распространению ультразвуковых волн в газообразных, жидких, дисперсных и твердых системах, тем более что автору монографии удалось хорошо оттенить как некоторое единство методических и теоретических приемов, применяемых при исследовании этих систем, так и их специфику.

Остановимся на отдельных главах рецензируемой монографии. В первой главе автором подробно излагаются методы получения ультразвуков. На наш взгляд, автор правильно поступил, изложив в этой главе не только принципиальные основы получения ультразвуков, но и уделил необходимое место различным важным радиотехническим схемам и различным конструкциям и приспособлениям, связанным с получением ультразвуковых колебаний. Так, например, на стр. 39—42 дается подробная схема импульсного генератора для исследования поглощения ультразвука в жидкостях и рядом в таблице приводятся числовые характеристики отдельных деталей описанной схемы. Это позволяет исследователю быстро воспроизвести предложенную схему. Безусловно, это очень ценно, тем более что монография предназначается для физико-химиков и химиков, не являющихся специалистами в области радиотехники и ультраакустики.

Во второй главе рассматриваются существующие механические, электромеханические оптические и импульсные методы исследования скорости и поглощения ультразвука. Экспериментальные значения скорости ультразвука и коэффициента поглощения имеют большое значение при исследовании физико-химических процессов. Поэтому вполне обоснованным является подробное рассмотрение автором монографии перечисленных выше методов.

Совершенно справедливо Б. Б. Кудрявцев отводит большое место при этом анализу импульсных методов исследования распространения и поглощения ультразвуковых колебаний. Несмотря на то, что эти методы только в последние годы вошли в практику физико-химических исследований, в настоящее время они уже зарекомендовали себя как наиболее надежные и точные методы.

Мы не согласны с оценкой автора монографии роли и места в исследовании поглощения ультразвука двух разновидностей оптического метода: оптико-фотографического метода и оптического метода с применением фотоэлемента с усилителем фототока. Б. Б. Кудрявцев считает наиболее простым и надежным методом оптико-фотографиче-

ский метод и более сложным и менее точным оптический метод с применением фотоэлемента. В наших исследованиях мы применяем и первый и второй метод. У нас сложилось окончательное убеждение на основании проведенных работ, что более перспективным методом является все же оптический метод с применением фотоэлемента. Разработанные в настоящее время советскими учеными усилители переменных и постоянных токов позволяют получить хорошо воспроизводимые и точные данные при применении их к исследованию поглощения оптическим методом. Отметим, что в этом случае, т. е. при применении фотоэлемента, имеется возможность перехода к осциллографированию. Оптический же метод с применением фотографирования, а следовательно, и фотометрирования, является очень громоздким методом, обладающим большим числом операций, снижающих точность измерений этим методом.

Применению ультразвуков к исследованию газообразных, жидких, твердых и дисперсных сред посвящены III, IV, V, VI главы монографии.

Особенно большие достижения имеются в исследовании газообразных сред ультраакустическими методами. Большой вклад в науку внес в этой области исследований и сам автор монографии Б. Б. Кудрявцев. Исследование дисперсии скорости ультразвука и поглощения в газах позволяет с большой точностью рассчитать важные характеристики как теплоемкости, относящиеся к внешним и внутренним степеням свободы, период релаксации, число соударений, приходящихся на один акт возбуждения молекулы, время соударения молекул и др., что является очень ценным в практике физико-химических исследований. Автор монографии, опираясь на самые новейшие теоретические и экспериментальные исследования, подробно разбирает эти проблемы и правильно, на наш взгляд, намечает перспективы развития этой области исследования.

Новым и весьма ценным является помещение в этой главе монографии экспериментальных данных, характеризующих распространение ультразвуковых волн в критической области. Однако нам думается, что в методическом отношении более правильным было бы выделение исследований, относящихся к распространению ультразвуковых волн в критической области системы жидкость — пар и критической области смешения жидкостей, в отдельную главу, учитывая особую важность этих исследований в изучении жидкого и газового состояний.

Большое место отведено в монографии рассмотрению распространения ультразвуковых колебаний в жидкостях и их смесях и растворах.

Специфика этого раздела такова, что здесь имеется большое число экспериментальных работ и отсутствует теория, связывающая скорость распространения ультразвука и коэффициента поглощения с составом и строением молекулы. Автор монографии Б. Б. Кудрявцев сделал очень ценную попытку связать скорость ультразвука с потенциальной энергией взаимодействующих молекул и межмолекулярным расстоянием. Полученные им результаты удовлетворительно согласуются с экспериментом.

В этой части монографии обстоятельно разобраны теории дисперсии ультразвука, созданные известными советскими учеными (Л. И. Мандельштамом, М. А. Леонтовичем, А. С. Предводителевым) и рассмотрено их соответствие эксперименту. Автор монографии совершенно правильно отводит большое место применению закона соответственных состояний к скоростям ультразвука. На данной стадии развития теории жидкого состояния применение закона соответственных состояний к расчету различных параметров жидкого состояния является весьма ценным, так как позволяет в первом приближении сделать правильную оценку значений различных термодинамических параметров и констант. Экспериментальные данные по скоростям звука указывают на хорошую подчиняемость их закону соответственных состояний. Поэтому вполне закономерно применить его и для физического обоснования эмпирических законов и правил (правило Рао и др.), что сделано Б. Б. Кудрявцевым.

В этой связи следует указать, что, на наш взгляд, автор монографии значительно переоценивает значение так называемого правила Рао, связывающего скорость звука с молярным объемом и «молярной скоростью звука» в применении его к физической химии. Нами показано в докторской диссертации, что правило Рао вполне может быть объяснено из принципов подобия и придавать ему более глубокий смысл нет пока никаких экспериментальных и теоретических оснований. Этим ничуть не снижается ценность этого правила в качестве расчетной формулы в физической химии как для случая чистых реактивов, так и их смесей.

Ценным для физико-химии является и подробное рассмотрение распространения ультразвуков в смесях и применение ультразвука для изучения кинетики химической реакции.

Особое место в монографии занимает применение ультразвука в коллоидной химии.

Здесь автор монографии сосредотачивает основное внимание на освещении вопросов, связанных с непосредственным воздействием ультразвуков на излучаемые системы (эмульгирование жидкостей, диспергирование твердых тел в жидкостях, коагуляция аэрозолей и др.).

Подробное изложение этого вопроса Б. Б. Кудрявцевым вполне оправдано, если учесть, что эти приложения ультразвуковых колебаний имеют в химии большое прикладное значение.

Приходится сожалеть, что в монографии не даются схемы мощных генераторов и численных характеристик их отдельных узлов и деталей, что очень облегчило бы работу химика, мало знакомого со специальными разделами радиотехники.

Наличие в дополнениях к монографии обширных таблиц позволяет пользоваться монографией и как ценным справочником.

Монография написана хорошим русским языком. Автору ее Б. Б. Кудрявцеву удалось добиться большой ясности и простоты изложения, что сделает монографию доступной для массового читателя.

Несомненно, что рецензируемая монография станет настольной книгой для всякого физико-химика, работающего в области применения ультраакустики в различных разделах химии.

Поступила
3.V.1952

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXVI

6
ВЫПУСК

ИЮНЬ
1952

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, 19, Волхонка, 14

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXVI

7
ВЫПУСК

ИЮЛЬ
1952

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, 19, Волхонка, 14

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ XXVI

8
ВЫПУСК

АВГУСТ
1952

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, 19, Волхонка, 14

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссия

Письма в редакцию

Библиография

Т-05727. Подписано к печати 13/VIII 1952 г. Печ. л. 13,7
Уч.-изд. л. 15,3. Формат бум. 70×108$^1/_{16}$ Бум. л. 5. Зак. 449. Тираж 3700 экз.

2-я типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 15 руб.

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссия

Письма в редакцию

Т-05708 Подписано к печати 21/VII 1952 г. Печ. л. 10,96
Уч.-изд. 13,2. Формат бум. $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. 4. Зак. 374. Тир. 3700 экз.

2-я типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 15 руб.

Комиссия по истории химии Отделения химических наук АН СССР начала подготовку к проведению Третьего всесоюзного совещания по истории химии, которое намечено созвать в 1953 году.

Главной целью предстоящего совещания является обсуждение основных вопросов, связанных с подготовкой учебника по истории отечественной химии и монографий по важнейшим проблемам истории отечественной химии.

Доклады на Совещании будут посвящены следующим проблемам:

1. Общие и методологические проблемы истории химии (предмет, метод, задачи, значение истории химии. Проблема периодизации общей истории, периодизация истории развития отдельных разделов и направлений химии, периодизация истории отечественной химии. Источники для изучения истории химии, критика работ буржуазных историков науки).

2. Важнейшие этапы и направления в развитии химии. (История развития отдельных узловых проблем отечественной химии в связи с современным положением и перспективами развития химии. История важнейших направлений развития химии в эпоху социализма.)

3. Новые, до сих пор не известные и не освещенные в литературе данные об открытиях отечественных ученых. Приоритет важнейших открытий отечественных ученых.

Комиссия по истории химии Отделения химических наук АН СССР приглашает принять участие в работах Совещания.

Тему доклада или сообщения необходимо прислать не позднее 1 ноября 1952 года.

Комиссия одновременно сообщает, что помимо изданий Трудов совещания намечается выпуск сборников Трудов Комиссии, в которых будут опубликовываться отдельные доклады, заслушанные на заседаниях Комиссии, а также работы исследовательского характера по истории химии, выполненные в академических и неакадемических учреждениях.

Статьи и сообщения для включения в ближайший выпуск Сборника Трудов Комиссии по истории химии необходимо прислать не позднее 1 ноября 1952 года.

По всем вопросам просим обращаться по адресу: Москва, Большая Калужская, дом 31, Комиссия по истории химии Отделения химических наук АН СССР.

КОМИССИЯ ПО ИСТОРИИ ХИМИИ

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссия

Письма в редакцию

Хроника

Т-01422 Подписано к печати 27.V. 1952 г. Печ. л. 14,38 + 1 вклейка
Уч.-изд. л. 16,1 Формат бум. 70×108¹/₁₆. Бум. л. 5¹/₄. Зак. 230 Тираж 3650. экз.
2-я типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 15 руб.

СОДЕРЖАНИЕ

Т-03079 Подписано к печати 25.VI. 1952 г. Печ. л. 13,7 + 3 вклейки
Уч.-изд. л. 14,8 Формат бум. 70×108 1/16 Бум. л. 5 Зак. 310 Тираж 3650 экз.

2-я типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 15 руб.